



**Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales : influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces siliciées**

Romina Charifou

► **To cite this version:**

Romina Charifou. Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales : influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces siliciées. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10263 . tel-01150596

**HAL Id: tel-01150596**

**<https://theses.hal.science/tel-01150596>**

Submitted on 11 May 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 263-2013

Année 2013

## **Thèse**

# **Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales :**

## **Influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces siliciées**

### **Présentée devant**

L'Université Claude Bernard Lyon 1

### **Pour obtenir**

Le diplôme de doctorat

### **Formation doctorale**

Matériaux Polymères et Composites  
École Doctorale Matériaux de Lyon

### **Par**

Romina CHARIFOU

Thèse soutenue publiquement le 10 Décembre 2013

### **Jury MM.**

Denis ROIZARD	Directeur de Recherche CNRS (Nancy) - Rapporteur
Stéphane MARAIS	Professeur (Université Rouen) – Rapporteur
Didier LÉONARD	Professeur (Université Lyon 1) – Examineur
Laurent DUBOST	HEF-IREIS - Examineur
Benoît MONACO	MEDIPPEX-SIPPEX - Examineur
Eliane ESPUCHE	Professeur (Université Lyon 1) – Directrice de thèse
Fabrice GOUANVÉ	Maître de Conférences (Université Lyon 1) – Co-directeur de thèse



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

**M. François-Noël GILLY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Directeur : M. N. SIAUVE

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : Mme S. FLECK

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. P. FOURNIER

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. C. VITON

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE





## Résumé

De par leur faible coût, leurs propriétés mécaniques ajustables et leur potentielle transparence, les matériaux polymères sont des candidats de choix pour le packaging biomédical. Cependant, il est souvent nécessaire d'améliorer leurs propriétés barrière à  $O_2$  et  $H_2O$  afin de garantir une conservation optimale du produit conditionné. Dans ce contexte, l'approche choisie a été d'associer une phase inorganique à la matrice polymère. Ainsi, après un choix des systèmes polymères les plus adaptés aux conditionnements pharmaceutiques souples d'une part et rigides d'autre part, nous avons étudié deux voies d'optimisation des propriétés barrière : le dépôt de couches minces organosiliciées à la surface du polymère et la voie nanocomposites. Le but est d'établir pour ces deux types de systèmes hétérogènes les relations Structure/Morphologie/Propriétés. Le dépôt de couches minces organosiliciées a été effectué par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Nous avons étudié deux types de monocouches, la première de type céramique  $SiO_x$  et l'autre de type  $SiCH$ . La combinaison de ces couches sous forme d'empilements sur le substrat polymère permet, outre l'augmentation conséquente des propriétés barrière, une meilleure conservation des propriétés fonctionnelles sous des sollicitations de type thermique ou mécanique. Les nanocomposites ont été préparés par voie fondu à partir d'un poly(propylène) et de charges oxyde de zinc ou doubles hydroxydes lamellaires. Nous avons étudié les effets d'un agent compatibilisant et de modifications de surface des charges. Les propriétés barrière sont reliées à l'état de dispersion des charges et aux interactions charges/matrice.

## Abstract

Due to their good handling properties, potential transparency and low cost, polymers are key components for the biomedical industry. However, high barrier properties towards gases or vapors are required for packaging applications in order to retain the quality of the product. To achieve the improvements in barrier properties of polymers, two different ways based on the combination of an inorganic phase with the polymer material were studied. The aim was to establish Structure/Morphology/Properties relationships. Thin inorganic coatings deposited on polymer substrates are of particular interest for improving barrier properties. In the current work, thin transparent silicon based layers were deposited on flexible polymer films by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Monolayers ( $SiO_x$  type and  $SiCH$  type) and piles with an alternation of these different monolayers were studied. The interest of multilayer barrier coatings was highlighted for higher barrier properties and resistance to solicitations such as thermal treatment or mechanical deformation. The second approach consisted in preparing poly(propylene) based nanocomposites with inorganic nanoparticles such as zinc oxide and layered double hydroxides. The transport properties of these materials depend on the quality of the filler dispersion in the polymer, but also on the interface between the fillers and the polymer matrix. Thus, the influence of a compatibilizer and of the nanoparticle surface modification was investigated on the properties of the nanocomposites.



## Avant propos

D'une manière générale, on écrit les remerciements en dernier, après avoir rédigé tout le reste, un peu comme pour garder le meilleur pour la fin... On y est donc enfin, au meilleur...et pas au plus évident !

Simple passage obligé empreint de politesse, ou reconnaissance sincère ? Style classique de l'énumération méthodique, ou encore " MERCI" écrit en lettres capitales au milieu de la page, global, histoire de n'oublier personne ?

Pour ma part, je crois que je voudrais simplement dire :

MERCI...

A Eliane Espuche, ma directrice de thèse, qui un jour m'a dit que certains caractères étaient faits pour s'entendre et qui a su comprendre mon sourire chronique. Si on finit réellement par ressembler à son encadrant de thèse, alors je suis contente d'être tombée sur vous.

A mes co-encadrants, René Fulchiron (qui aime le café autant que moi le thé, it makes sense !), et Fabrice Gouanvé (je me poserai toujours plein de questions, même en dehors des TP).

A Yves Chevalier, mon maître de stage de Master qui m'a motivée à faire une thèse, et qui y a cru probablement plus que moi.

A Didier Léonard, monsieur le Président, que j'ai eu la chance de connaître avant la thèse (Ah ! Les traitements de surface...J'ai bien fait d'écouter tes cours!). Je suis ravie que tu aies été au milieu du jury !

A Mr Roizard et Mr Marais pour avoir accepté la fastidieuse tâche d'être rapporteurs, et à Mr Dubost et Mr Monaco pour avoir accepté de faire partie du jury.

A tous les partenaires du projet POLYBIO.

A Ruben Vera, pour les "spectres" DRX (et pour toutes les conversations sur mon côté obscur !).

Au Haake, mon "amant Suédois", pour m'avoir fait passer des moments intenses et avoir supporté tout ce que je lui ai fait subir.

A Sylvie Novat et Flavien Mélis, mes "figures parentales" au labo, pour leur sourire et leur écoute au quotidien.

Aux locataires du bureau 303, Olivier Gain (vive le gluten et la vésicule biliaire !), Pierre Alcouffe (ta disponibilité, ton efficacité et ta sympathie te rendent effectivement indispensable) et Thierry Tamet (toi seul sais réconforter mes échantillons qui ont peur du vide...).

Au personnel permanent et non permanent du labo de manière générale, avec qui il est toujours agréable de discuter, de rire et de partager un thé / pain au choc' (ou croissant avec Sabine !)...

A tous mes compagnons de galère, les techniciens, ingénieurs, stagiaires, post-docs et doctorants que j'ai croisés (trop nombreux pour être cités individuellement), avec qui je ne compte plus les fous rires et les "râlages", les soirées et les pauses thé, les coups de main durant les manip', les photos inutiles, les conversations scientifiques ou non... C'est vous qui avez rendu fun les montagnes russes de la thèse. Trois

ans c'est long parfois, merci de m'avoir laissée faire le clown, et merci d'avoir ponctué cette période de votre présence et de votre sens (souvent douteux !) de l'humour !

A celles et ceux qui sont tellement plus que des collègues. To those who are so much more than colleagues.

A mes Zamis (qui se reconnaîtront), pour avant, pour maintenant, et pour après j'espère... Merci de toujours canaliser mon trop plein d'énergie.

A ma famille Goulamaly parce que c'est ma vraie famille (une pensée spéciale pour mon grand-père, ce complice qui m'a toujours tout passé et qui me faisait tellement rire), à mes cousins préférés, et à mes frères et sœurs de cœur.

A ceux qui me portent, m'apportent et me supportent depuis si longtemps... A Jean-Baptiste, qui ne lira probablement jamais ce mémoire malgré sa contribution inconsciente (ce n'est pas parce qu'il y a plein de graphiques que c'est une jolie bande dessinée !). A mes Parents qui ont tout fait pour que je devienne Grande (Amour, Humour et Bon manger...). A mon Frère, parce qu'il est comme il est, fou, drôle, et adorable (les goûters livrés au labo, c'est super !). Merci à vous pour votre confiance, pour m'avoir toujours encouragée et très souvent secouée (oui, je sais, on ne dit pas "J'y arriverai jamais" ou "J'suis trop nulle", on fonce, c'est tout !).

A ma Sœur, enfin, mon étoile qui a malheureusement filé trop tôt, et qui, dans un tout autre contexte, m'a appris les notions de Courage, de Force et de Persévérance... <3



Une civilisation sans la Science, ce serait aussi absurde qu'un poisson sans bicyclette.

Pierre Desproges



## Abréviations, nomenclature

AE : Analyse élémentaire	NTT : Non traité thermiquement
AFM : Microscopie à force atomique	OTR : Flux d'oxygène
ATG : Analyse thermogravimétrique	PC : Poly(carbonate)
CEA : Capacité d'échange anionique	PE : Poly(éthylène)
COC : Copolymère cyclo-oléfine	PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
COP : Polymère cyclo-oléfine	PET : Poly(éthylène téréphtalate)
CPE : Copolyester	PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur	PP : Poly(propylène)
DM : Déformation mécanique	PPgAM : Poly(propylène) greffé anhydride maléique
DRX : Diffraction des rayons X	PUA : Poly(uréthane acrylate)
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage	PVC : Poly(chlorure de vinyle)
EVOH : Copolymère (éthylène-alcool vinylique)	RMN : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
HDPE : Poly(éthylène) haute densité	SDBS : Dodécyl benzène sulfonate de sodium
HMDSO : Hexaméthylidisiloxane	SDS : Dodécyl sulfate de sodium
IR : Infrarouge	TEOS : Tétrahéoxysilane
IR-ATR : Infrarouge par réflexion totale atténuée	TMS : Tétraméthylsilane
IR-TF : Infrarouge à transformée de Fourier	TPE : Thermoplastique élastomère
LDH : Doubles hydroxydes lamellaires	TT : Traitement thermique
LDPE : Poly(éthylène) basse densité	UV : Ultraviolet
MEB : Microscopie électronique à balayage	WVTR : Flux de vapeur d'eau
MET : Microscopie électronique à transmission	XPS : Spectroscopie de photoélectrons
MMT : Montmorillonite	
MRD : Paramètre d'adéquation entre le modèle de GAB et les valeurs expérimentales	

$a$  : Coefficient directeur de la droite  $\frac{m_t}{m_{eq}} = f(\sqrt{t})$

(sorption de vapeur d'eau)

$a'$  : Coefficient directeur de la droite en régime stationnaire (perméabilité à remontée de pression)

$a_m$  : Quantité de solvant nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'absorption

$a_w$  : Activité

$A$  : Surface

$b$  : Constante d'affinité des molécules de perméant pour les sites

$b'$  : Pente de la droite  $\ln\left(1 - \frac{m_t}{m_{eq}}\right) = f(t)$   
(sorption de vapeur d'eau)

$c$  : Concentration

$c_{GAB}$  : Constante de Guggenheim

$c'_H$  : Constante de saturation des sites

$d$  : Distance interréticulaire

$D$  : Coefficient de diffusion

$e$ : Epaisseur	$R_a$ : Rugosité
$E_C$ : Energie cinétique	$S$ : Coefficient de solubilité
$E_L$ : Energie de liaison de l'électron	$T_{critique}$ : Température critique
$f$ : Facteur de forme	$T_c$ : Température de cristallisation
$G(a_w)$ : Gain de masse	$T_f$ : Température de fusion
$h\nu$ : Energie du photon incident, connue	$T_g$ : Température de transition vitreuse
$J$ : Flux	$T_{max}$ : Température au maximum de la dérivée (analyse thermogravimétrique)
$k$ : Facteur correctif	$T_{5\%}$ : Température à 5% de dégradation (analyse thermogravimétrique)
$k_D$ : Constante de Henry	$v$ : Vitesse de diffusion
$m$ : Masse	$W_{S/liq}$ : Travail d'adhésion
$p$ : Pression	$W_{S/liq}^d$ : Travail d'adhésion dispersif
$p_{sat}$ : Pression de vapeur saturante	
$P$ : Coefficient de perméabilité	
$\beta$ : Facteur d'immobilisation des chaînes de la phase amorphe	$\Delta H_{fusion}$ : Enthalpie de fusion du polymère
$\gamma_p$ : Coefficient de plastification	$\Delta H_{fusion}^\infty$ : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin
$\gamma_{liq}$ : Energie de surface du liquide	$\theta$ : Angle de diffraction
$\gamma_{liq}^d$ : Composante dispersive de l'énergie de surface du liquide	$\theta_{lag}$ : Time-lag (perméabilité à remontée de pression)
$\gamma_{liq}^{nd}$ : Composante non dispersive de l'énergie de surface du liquide	$\theta_{liq}$ : Angle de contact
$\gamma_s$ : Energie de surface du solide	$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement X
$\gamma_s^d$ : Composante dispersive de l'énergie de surface du solide	$\tau$ : Facteur de tortuosité
$\gamma_s^{nd}$ : Composante non dispersive de l'énergie de surface du solide	$\phi$ : Fraction volumique
$\Delta H_{cristallisation}$ : Enthalpie de cristallisation du polymère	$\phi_{détecteur}$ : Fonction de travail du détecteur (XPS)
	$\chi$ : Paramètre d'interaction entre le polymère et le soluté

## Sommaire général

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>7</b>
Introduction .....	11
I. Bases des phénomènes de transport .....	11
I.A. Transport de petites molécules dans les films polymères denses .....	11
I.A.1. Mécanismes de transport : généralités .....	11
I.A.2. Lois de Fick et mécanismes de diffusion .....	12
I.A.3. Grandeurs caractéristiques décrivant les phénomènes de transport .....	13
I.A.3.a. Coefficient de perméabilité .....	13
I.A.3.b. Coefficient de diffusion .....	14
I.A.3.c. Coefficient de solubilité .....	14
I.A.4. Paramètres influençant les propriétés de transport .....	19
I.B. Transport dans les systèmes complexes .....	22
I.B.1. Transport dans les matériaux hétérogènes .....	22
I.B.1.a. Notion de tortuosité .....	22
I.B.1.b. Influence de la forme des éléments imperméables dispersés .....	24
I.B.2. Transport dans les systèmes multicouches <sup>39-48</sup> .....	27
II. Amélioration des propriétés barrière par ajout de charges dans les matrices polymères .....	28
II.A. Rappels sur les nanocomposites .....	28
II.B. Présentation du potentiel des différentes charges nanométriques choisies pour notre étude - Généralités .....	28
II.B.1. Généralités sur les charges sphériques de type ZnO .....	29
II.B.2. Les nanocharges lamellaires de type LDH et MMT .....	29
II.B.2.a. Présentation des Doubles Hydroxydes Lamellaires LDH .....	30
II.B.2.b. Bref rappel sur la montmorillonite, une argile cationique .....	31
II.C. Problématiques liées à la dispersion des charges dans les matrices polymères et intérêt des modifications de surface .....	32
II.C.1. Morphologie .....	32
II.C.2. Modification chimique de surface du ZnO .....	34
II.C.3. Modification organophile des LDH .....	36
II.D. Nanocomposites préparés à partir de ZnO et de LDH : morphologie et propriétés .....	37
II.D.1. Propriétés des nanocomposites à base de ZnO .....	37
II.D.1.a. Propriétés de la matrice : morphologie .....	38
II.D.1.b. Stabilité thermique .....	40
II.D.1.c. Propriétés mécaniques .....	41
II.D.1.d. Propriétés barrière .....	42
II.D.1.e. Absorption des rayonnements UV .....	42
II.D.2. Propriétés des nanocomposites préparés à base de LDH .....	43
II.D.2.a. Cristallinité des matériaux .....	44
II.D.2.b. Stabilité thermique .....	44
II.D.2.c. Propriétés mécaniques .....	45
II.D.2.d. Propriétés barrière .....	45
III. Amélioration des propriétés barrière par dépôt plasma .....	47
III.A. Généralités sur les dépôts organosiliciés .....	47
III.B. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD .....	48
III.B.1. Généralités sur les plasmas .....	48



III.B.2. Mécanismes de dépôt de couches minces par PECVD .....	48
III.C. Dépôt de couches minces organosiliciées pour l'amélioration des propriétés barrière .....	49
III.C.1. Influence du substrat .....	50
III.C.2. Composition chimique et structure du film mince déposé .....	51
III.C.3. Epaisseur de la couche déposée .....	53
III.C.4. Intérêt des empilements multicouches .....	54
Conclusions .....	55
Références bibliographiques .....	57
<b>Chapitre II : Présentation et caractérisation des matériaux polymères références .....</b>	<b>65</b>
Introduction .....	68
I. Caractérisation des films polymères utilisés pour les contenants souples .....	69
I.A. Caractérisation initiale des matériaux références .....	69
I.A.1. Composition - Structure .....	69
I.A.2. Stabilité thermique .....	70
I.A.3. Propriétés de transport .....	71
I.A.4. Propriétés mécaniques .....	72
I.B. Influence du traitement thermique simulant le traitement de stérilisation sur les propriétés de transport des matériaux références .....	73
I.C. Matériaux pour les contenants souples : conclusions .....	75
II. Etude des polymères initialement choisis comme matrices références possibles pour les contenants rigides .....	76
II.A. Caractérisation initiale des films et des plaques réalisés à partir des matériaux références .....	76
II.A.1. Poly(propylène) PP .....	76
II.A.2. Copolyester CPE .....	81
II.A.3. Copolymère Cyclo-Oléfine COC .....	89
II.A.4. Bilan comparatif .....	93
II.B. Influence du traitement thermique simulant le traitement de stérilisation sur les différents matériaux références .....	94
II.B.1. Poly(propylène) .....	94
II.B.2. Copolyester .....	95
II.B.3. Copolymère Cyclo-Oléfine .....	98
II.C. Matériaux pour les contenants rigides : conclusions .....	99
Références bibliographiques .....	100
<b>Chapitre III : Etude de couches minces organosiliciées déposées par PECVD sur supports polymères souples : Structure/Morphologie/Propriétés .....</b>	<b>103</b>
I. Introduction .....	106
II. Influence de la machine de traitement .....	108
III. Etude des monocouches : SiO <sub>x</sub> et SiCH .....	110
III.A. Caractérisation structurale, morphologique et énergétique des dépôts .....	110
III.A.1. Dépôts effectués sur les wafers en silicium .....	110
III.A.1.a. Analyses Infrarouge .....	110
III.A.1.b. Analyse XPS et mesure d'épaisseurs .....	111
III.A.1.c. Observations des couches déposées par AFM .....	112
III.A.1.d. Etude de la surface des dépôts par mouillabilité .....	113
III.A.2. Dépôts effectués sur les films polymères .....	116
III.A.2.a. Observation des couches déposées par AFM .....	116
III.A.2.b. Etude de la surface des dépôts par mouillabilité .....	118
III.A.3. Conclusions .....	120

III.B. Etude des propriétés de transport initiales des substrats polymères revêtus.....	120
III.B.1. Influence du précurseur et du type de dépôt.....	121
III.B.2. Influence de la nature du substrat .....	123
III.B.3. Influence de l'épaisseur de la couche SiO <sub>x</sub> .....	124
III.B.4. Positionnement des performances de nos matériaux vis-à-vis des données de la littérature .....	125
III.C. Influence de sollicitations ou post traitements appliqués sur films revêtus sur les propriétés de transport.....	126
III.C.1. Influence d'un traitement thermique.....	126
III.C.2. Influence d'une déformation mécanique .....	127
III.C.3. Conclusions sur les post-traitements .....	129
III.D. Conclusions sur les monocouches .....	129
IV. Etude des dépôts multicouches .....	129
IV.A. Mesures des épaisseurs dans les empilements .....	130
IV.B. Observation de la surface des dépôts par AFM .....	131
IV.C. Etude des propriétés de transport induites par le dépôt d'empilements .....	132
IV.C.1. Propriétés initiales.....	132
IV.C.2. Influence de la nature du substrat sur les propriétés de transport .....	133
IV.C.3. Influence d'un traitement thermique .....	134
IV.C.4. Influence d'une déformation mécanique.....	135
Conclusions - Perspectives .....	136
Références bibliographiques.....	138
<b>Chapitre IV : Elaboration de nanocomposites à matrice poly(propylène) .....</b>	<b>141</b>
Introduction .....	144
I. Impact des traitements de surface des charges ZnO et LDH sur leurs propriétés .....	144
I.A. Caractérisation des nanocharges références : ZnO et LDH.....	145
I.A.1. Forme .....	145
I.A.2. Structure et composition chimique.....	145
I.A.3. Stabilité thermique.....	148
I.A.4. Energie de surface .....	149
I.A.5. Adsorption d'eau .....	150
I.B. Modification de la surface des charges : protocoles expérimentaux.....	152
I.B.1. Modification de la surface du ZnO .....	152
I.B.2. Modification de la surface des LDH .....	153
I.C. Caractérisation des charges organomodifiées .....	154
I.C.1. Charges d'oxyde de zinc modifiées par le n-octyltriéthoxysilane .....	154
I.C.2. Modification des LDH par des tensioactifs anioniques .....	159
I.C.3. Comparaison avec une charge modifiée industriellement.....	164
II. Mise en œuvre des nanocomposites .....	166
III. Influence de la nature de la charge.....	167
III.A. Etat de dispersion des charges dans le polymère et transparence.....	167
III.B. Calcul du taux de charges - Stabilité thermique.....	169
III.C. Influence des charges sur la morphologie cristalline du PP .....	170
III.D. Propriétés fonctionnelles.....	171
III.D.1. Propriétés de transport.....	171
III.D.1.a. Etude de la sorption de vapeur d'eau.....	171
III.D.1.b. Propriétés barrière aux gaz .....	172
III.D.2. Propriétés mécaniques en traction .....	173
IV. Influence de l'ajout d'un agent compatibilisant dans le système PP/Charges non modifiées .....	174
IV.A. Caractérisation de la matrice compatibilisée .....	175

IV.B. Propriétés des nanocomposites PP/PPgAM/Charges non modifiées .....	177
IV.B.1. Etat de dispersion des charges .....	177
IV.B.2. Propriétés de transport .....	179
IV.B.2.a. Etude de la sorption de vapeur d'eau .....	179
IV.B.2.b. Propriétés barrière aux gaz .....	179
IV.B.3. Propriétés mécaniques en traction .....	180
V. Influence du traitement de surface des charges .....	181
V.A. Etat de dispersion des charges modifiées dans le polymère .....	181
V.B. Analyse thermique et morphologie .....	183
V.C. Propriétés fonctionnelles .....	185
V.C.1. Propriétés de transport .....	185
V.C.1.a. Etude de la sorption de vapeur d'eau .....	185
V.C.1.b. Propriétés barrière aux gaz .....	186
V.C.2. Propriétés mécaniques en traction .....	187
VI. Synergie entre traitement de surface et introduction d'un agent compatibilisant ? .....	188
VI.A. Cas des nanocomposites à base d'oxyde de zinc .....	188
VI.B. Cas des nanocomposites à base de montmorillonite .....	189
VI.C. Cas des nanocomposites à base de LDH .....	190
Conclusions .....	192
Références bibliographiques .....	194
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>197</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>203</b>
Annexe I. Analyse thermique .....	206
I.A. Analyse thermogravimétrique ATG .....	206
I.B. Calorimétrie différentielle à balayage DSC .....	206
Annexe II. Analyse structurale et morphologique .....	207
II.A. Spectroscopie Infrarouge IR-TF et ATR et spectroscopie UV-Visible .....	207
II.B. Diffraction des rayons X DRX .....	207
II.C. Analyse élémentaire .....	208
II.D. Spectroscopie de photoélectrons XPS .....	209
II.E. Microscopie électronique à balayage MEB et à transmission MET .....	209
II.F. Microscopie à force atomique AFM .....	210
II.G. Analyse RMN .....	210
Annexe III. Mesures d'angles de contact : calcul des énergies de surface .....	210
Annexe IV. Propriétés fonctionnelles .....	212
IV.A. Propriétés de transport .....	212
IV.A.1. Etude de la sorption de vapeur d'eau .....	212
IV.A.2. Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau sous balayage de gaz .....	214
IV.A.3. Mesure de la perméabilité aux gaz par remontée de pression .....	215
IV.A.4. Mesure de la perméabilité à l'oxygène sous balayage de gaz .....	217
IV.B. Propriétés mécaniques : traction .....	218
Références bibliographiques .....	218

## Introduction générale





L'intérêt pour les matériaux polymères est grandissant dans le domaine du packaging biomédical du fait de leur faible coût, de leurs propriétés mécaniques modulables et adaptables et de leur potentielle transparence. Cependant, il est souvent nécessaire d'améliorer leurs propriétés barrière aux petites molécules afin de garantir une conservation optimale du produit conditionné.

L'objectif du projet industriel POLYBIO dans lequel s'inscrit cette thèse est de développer des contenants pharmaceutiques présentant des propriétés barrière renforcées afin de pouvoir s'affranchir de l'introduction de conservateurs dans les principes actifs.

Deux problématiques ont été posées dans ce projet. La première concerne l'élaboration de contenants rigides de type seringues. De nombreux principes actifs sont conditionnés dans du verre, seul matériau offrant les propriétés barrière nécessaires à une conservation optimale du produit. Cependant, le verre présente des inconvénients tels que sa fragilité ou son coût. Les polymères sont de bons candidats pour substituer le verre de par leur facilité de mise en œuvre, ou encore leur résistance aux chocs.

Le deuxième enjeu du projet POLYBIO est le remplacement du PVC souple utilisé pour l'élaboration des poches de perfusion. La présence d'adjuvants dans le matériau tels que certains phtalates pose des problèmes de migration et de relargage dans les principes actifs.

Ce projet regroupe différents partenaires industriels et universitaires. Les partenaires industriels couvrent l'ensemble de la filière matériaux, avec des transformateurs de polymères, des spécialistes des traitements de surface et des utilisateurs finaux. Les travaux réalisés par les partenaires universitaires ont pour but, d'une part d'étudier les phénomènes de migration pour les systèmes et matériaux considérés, et d'autre part de proposer les matériaux polymères les plus adaptés à l'application et à optimiser leurs propriétés barrière. Les travaux de thèse réalisés au laboratoire IMP@Lyon1 s'inscrivent dans cette deuxième problématique.

Ainsi, la première étape de ce projet collaboratif a consisté en un choix des matériaux références de grade Pharmacopée. Dans un premier temps, nous avons vérifié la compatibilité des matériaux avec l'application finale en termes de procédés de fabrication et de propriétés requises. Les propriétés initiales des différents matériaux polymères ont donc été caractérisées. Par ailleurs, il est indispensable que les matériaux soient résistants au post-traitement de stérilisation imposé par la Pharmacopée dans le domaine du packaging biomédical.

Afin d'obtenir des matériaux multifonctionnels intéressants (alliant transparence, propriétés mécaniques et barrière optimisées), il est souvent nécessaire d'avoir recours à l'association de différents matériaux en contrôlant la morphologie. Une voie intéressante consiste à associer une phase inorganique avec le matériau polymère. Dans le cadre du projet POLYBIO, l'amélioration des propriétés barrière a été envisagée par dépôt de couches barrière minces inorganiques. Il est attendu que ces couches continues déposées à la surface des substrats polymères limitent la diffusion des petites molécules à travers le matériau ; par ailleurs, selon leur nature, elles permettent de conserver la transparence du substrat. Les dépôts sont effectués sur la face externe des films souples pour la scellabilité des poches, et à l'intérieur des corps de seringues en ce qui concerne les contenants rigides. Du fait de la nécessité de développements spécifiques longs pour le traitement des seringues, nous avons travaillé au laboratoire IMP@Lyon1 sur le développement d'approches nanocomposites pour les systèmes rigides. En effet, la dispersion d'éléments inorganiques imperméables dans un polymère permet le ralentissement de la diffusion grâce à un phénomène de tortuosité. Par ailleurs,

les nanocharges n'altèrent pas la transparence des matériaux à condition d'être bien dispersées au sein de la matrice polymère. Cette approche nanocomposite, plus fondamentale, a été effectuée en parallèle du projet.

Tout au long de ce projet, nous nous sommes attachés à établir les relations Structure/Morphologie/Propriétés des différents matériaux.

La dernière étape de notre étude a consisté en l'optimisation des propriétés barrière pour les deux types de matériaux développés.

Ainsi, le premier chapitre de ce mémoire consiste en une étude bibliographique qui rappelle dans un premier temps les lois relatives aux phénomènes de transport au sein de matrices polymères denses ainsi que dans des systèmes plus complexes comme les polymères semi-cristallins, les nanocomposites et les assemblages multicouches. L'accent sera porté ensuite sur la description des nanocharges choisies pour notre étude, qui sont de nature et de forme différentes, et sur les stratégies à mettre en place pour obtenir des dispersions fines et abouties dans le polymère, telles que les modifications de surface des charges. Celles-ci sont fonction du type de charge ainsi que de la matrice dans laquelle les nanocharges vont être dispersées. Nous décrirons également les différentes propriétés des matériaux après introduction des charges. La troisième partie de ce chapitre permettra d'aborder les dépôts minces organosiliciés réalisés par procédé plasma et les différents facteurs ayant un effet sur les propriétés barrière du matériau final.

Dans le second chapitre, nous caractériserons en termes de structure, de morphologie et de propriétés fonctionnelles (en particulier les propriétés de transport) les différents matériaux pressentis pour l'élaboration des contenants souples et rigides pour le projet POLYBIO. L'influence d'un traitement thermique sur la morphologie et les propriétés barrière des matériaux sera également étudiée. En effet, les matériaux destinés au conditionnement biomédical et pharmaceutique doivent être soumis à une étape de stérilisation par irradiation  $\gamma$  ou encore par passage à l'autoclave à 121°C pendant 20 minutes. Cette partie nous permettra de faire un choix des systèmes les plus adaptés pour les conditionnements souples d'une part, et rigides d'autre part.

Les dépôts inorganiques tels que les couches de  $\text{SiO}_2$  à la surface de polymères ont un intérêt majeur dans le domaine du conditionnement du fait qu'ils sont des barrières efficaces contre la diffusion de petites molécules et qu'ils n'affectent généralement pas la transparence du matériau. L'étude des matériaux souples revêtus de couches barrière organosiliciées fera l'objet d'un troisième chapitre. Les différents dépôts ont été effectués par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Les traitements de surface ont été réalisés par la société IREIS (groupe HEF, Andrézieux-Bouthéon), partenaire du projet. L'objectif de ce chapitre sera d'établir les relations Structure/Morphologie/Propriétés barrière des multimatériaux obtenus. L'influence de différents paramètres sur les propriétés de transport tels que la nature et l'épaisseur du dépôt, ou encore la nature du substrat, sera en particulier évaluée. Nous montrerons également l'intérêt de la voie de dépôts multicouches pour conserver les propriétés barrière après traitement thermique simulant l'étape de stérilisation ou encore après sollicitation mécanique de faible amplitude.

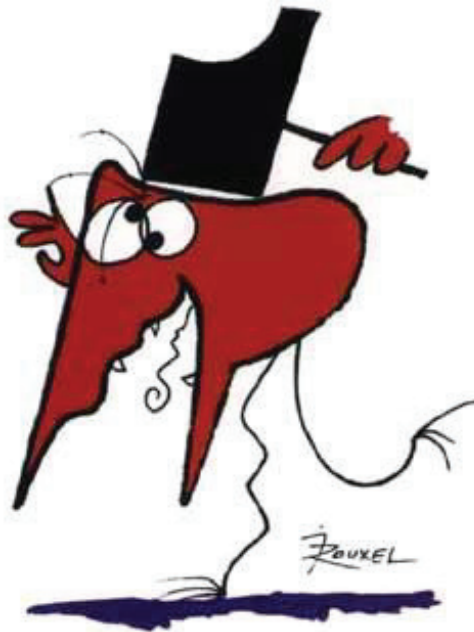
La dispersion de charges de taille nanométrique au sein d'un polymère peut conduire à améliorer l'imperméabilité des matériaux par création d'un phénomène de tortuosité. Par ailleurs, la transparence du matériau peut être conservée si les renforts sont bien dispersés dans la matrice. Il

est également important d'obtenir des dispersions fines et abouties pour accentuer le phénomène de tortuosité, et de contrôler la qualité des interactions charges/matrice pour éviter la création d'interfaces diffusives antagonistes à l'effet de tortuosité. Pour ce faire, il est possible d'avoir recours à des agents compatibilisants et à des modifications de surface organophiles des charges inorganiques. Ainsi, le dernier chapitre de ce mémoire s'attachera à l'étude de nanocomposites préparés par voie fondu à partir du polymère retenu pour les conditionnements rigides et de charges de différentes natures et formes. Différents types de traitements de surface des charges seront entrepris. Les nanocharges seront caractérisées avant et après modification de surface. Nous décrirons les différents mélanges élaborés, et analyserons l'effet de l'ajout d'un agent compatibilisant ainsi que le rôle de la modification de surface des charges sur la dispersion et sur les propriétés des matériaux. Une dernière partie aura pour objectif de voir si des effets de synergie peuvent être obtenus par couplage des approches "traitements de surface des charges" et "ajout d'un agent compatibilisant".





## Chapitre I : Étude bibliographique



SI ÇA FAIT MAL C'EST QUE  
ÇA FAIT DU BIEN !!



## Sommaire

Introduction .....	11
I. Bases des phénomènes de transport .....	11
I.A. Transport de petites molécules dans les films polymères denses .....	11
I.A.1. Mécanismes de transport : généralités .....	11
I.A.2. Lois de Fick et mécanismes de diffusion .....	12
I.A.3. Grandeurs caractéristiques décrivant les phénomènes de transport .....	13
I.A.3.a. Coefficient de perméabilité .....	13
I.A.3.b. Coefficient de diffusion .....	14
I.A.3.c. Coefficient de solubilité .....	14
I.A.4. Paramètres influençant les propriétés de transport .....	19
I.B. Transport dans les systèmes complexes .....	22
I.B.1. Transport dans les matériaux hétérogènes .....	22
I.B.1.a. Notion de tortuosité .....	22
I.B.1.b. Influence de la forme des éléments imperméables dispersés .....	24
I.B.2. Transport dans les systèmes multicouches <sup>39-48</sup> .....	27
II. Amélioration des propriétés barrière par ajout de charges dans les matrices polymères .....	28
II.A. Rappels sur les nanocomposites .....	28
II.B. Présentation du potentiel des différentes charges nanométriques choisies pour notre étude - Généralités .....	28
II.B.1. Généralités sur les charges sphériques de type ZnO .....	29
II.B.2. Les nanocharges lamellaires de type LDH et MMT .....	29
II.B.2.a. Présentation des Doubles Hydroxydes Lamellaires LDH .....	30
II.B.2.b. Bref rappel sur la montmorillonite, une argile cationique .....	31
II.C. Problématiques liées à la dispersion des charges dans les matrices polymères et intérêt des modifications de surface .....	32
II.C.1. Morphologie .....	32
II.C.2. Modification chimique de surface du ZnO .....	34
II.C.3. Modification organophile des LDH .....	36
II.D. Nanocomposites préparés à partir de ZnO et de LDH : morphologie et propriétés .....	37
II.D.1. Propriétés des nanocomposites à base de ZnO .....	37
II.D.1.a. Propriétés de la matrice : morphologie .....	38
II.D.1.b. Stabilité thermique .....	40
II.D.1.c. Propriétés mécaniques .....	41
II.D.1.d. Propriétés barrière .....	42
II.D.1.e. Absorption des rayonnements UV .....	42
II.D.2. Propriétés des nanocomposites préparés à base de LDH .....	43
II.D.2.a. Cristallinité des matériaux .....	44
II.D.2.b. Stabilité thermique .....	44
II.D.2.c. Propriétés mécaniques .....	45
II.D.2.d. Propriétés barrière .....	45
III. Amélioration des propriétés barrière par dépôt plasma .....	47
III.A. Généralités sur les dépôts organosiliciés .....	47
III.B. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD .....	48
III.B.1. Généralités sur les plasmas .....	48
III.B.2. Mécanismes de dépôt de couches minces par PECVD .....	48
III.C. Dépôt de couches minces organosiliciées pour l'amélioration des propriétés barrière .....	49
III.C.1. Influence du substrat .....	50
III.C.2. Composition chimique et structure du film mince déposé .....	51

III.C.3. Epaisseur de la couche déposée.....	53
III.C.4. Intérêt des empilements multicouches .....	54
Conclusions .....	55
Références bibliographiques.....	57

## Introduction

Ce travail de thèse a pour objectifs principaux l'optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères et la conservation de la transparence de ces matériaux. Ce premier chapitre consiste en une étude bibliographique dont la finalité est d'établir les problématiques associées à ce challenge et de présenter un état de l'art sur les différentes méthodes mises en œuvre pour atteindre les objectifs fixés.

La première partie de ce chapitre permet de rappeler les bases théoriques des phénomènes de transport de petites molécules au sein de membranes organiques. Nous allons nous intéresser en premier lieu aux lois de transport développées sur les systèmes simples tels que les films polymères denses, puis, toujours à partir des lois de transport, montrer l'intérêt de systèmes plus complexes, tels que les nanocomposites et les multicouches, pour les propriétés barrière.

La seconde partie focalisée sur les approches nanocomposites montrera comment il est possible d'optimiser la dispersion des charges et les interfaces, qui sont deux paramètres majeurs pour le transport, par le biais de modifications de surface de ces renforts. Nous présenterons également de façon plus précise les types de systèmes nanocomposites d'intérêt pour notre étude en nous focalisant sur les charges plus particulièrement ciblées pour cette thèse ainsi que sur leurs propriétés.

Enfin nous nous attacherons dans une dernière partie à expliquer le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et à décrire les caractéristiques de dépôts minces inorganiques à la surface de matériaux polymères et leur influence sur les propriétés fonctionnelles.

## I. Bases des phénomènes de transport

### I.A. Transport de petites molécules dans les films polymères denses

#### I.A.1. Mécanismes de transport : généralités

La première étude sur le transport de gaz à travers une membrane a été mise en œuvre par Thomas Graham qui en 1829, a observé le gonflement d'une vessie de porc placée dans une atmosphère dioxyde de carbone. En 1831, J.K. Mitchell étudie cette fois le transport de différents gaz à travers des ballons en caoutchouc naturel. <sup>1</sup> C'est finalement en 1866 que Graham propose le premier modèle de transport de gaz à travers une membrane. <sup>2</sup>

Le transport de petites molécules telles que les gaz ou l'eau à travers un film polymère dense (c'est-à-dire homogène, d'épaisseur constante et non poreux) se fait par un mécanisme de « dissolution-diffusion » <sup>3,4</sup> en trois étapes :

- Adsorption des molécules de soluté sur la face amont de la membrane polymère
- Diffusion du perméant au sein de la matrice polymère
- Désorption des molécules à l'aval du film.

La première étape traduit l'affinité physique ou chimique du soluté pour le substrat polymère. L'étape de diffusion, quant à elle, reflète la mobilité du perméant au sein de la membrane polymère.

La force motrice des phénomènes de diffusion est l'existence d'un gradient de concentration en molécules diffusantes qui s'exerce entre les deux faces de la membrane ; les molécules de soluté vont diffuser des points de forte concentration vers ceux de plus faible concentration de façon à ce qu'il y ait in fine un équilibre de part et d'autre de la membrane. Dans un transport Fickien, les étapes d'adsorption et de désorption sont considérées comme instantanées, et c'est alors l'étape de diffusion au sein de la membrane qui devient l'étape gouvernant le transport.

Le transport moléculaire peut être expliqué par la théorie du volume libre.<sup>5-8</sup> Il faut rappeler qu'un matériau polymère est un agencement plus ou moins ordonné et compact de chaînes macromoléculaires présentant une certaine mobilité les unes par rapport aux autres, mais également en leur sein même au niveau des segments de chaînes. Au sein du matériau, il existe du volume libre que l'on peut définir comme la différence entre le volume réellement occupé par le matériau et celui occupé par les atomes et les liaisons. Ces volumes libres sont, selon cette théorie, des sites d'accueil potentiels pour les petites molécules dissoutes, qui peuvent se déplacer au sein du polymère par une succession de sauts activés d'un vide à l'autre. La diffusion, est ainsi contrôlée par les déplacements par sauts et par la redistribution potentielle du volume libre au sein du système (relaxation des chaînes). La taille du pénétrant et des vides élémentaires a donc une influence sur la diffusion. Puisque les mécanismes de transport au sein d'un polymère sont en partie conditionnés par la mobilité des chaînes macromoléculaires, tout facteur ayant une influence sur ces mouvements, comme la température par exemple, pourra jouer un rôle quant au transport. Selon l'état (caoutchoutique ou vitreux) du polymère, selon sa structure (amorphe ou semi-cristalline), ou selon sa composition chimique notamment en termes de polarité, on pourra observer des comportements différents.

### I.A.2. Lois de Fick et mécanismes de diffusion

Généralement, le transport de petites molécules à travers une membrane polymère est régi par les lois de Fick établies en 1855 qui décrivent le transfert de matière et qui ont été inspirées des équations de Fourier concernant les transferts de chaleur dans un matériau.<sup>3,9</sup>

La première loi de Fick établit une relation linéaire entre le flux de matière  $J$  traversant la membrane et le gradient de concentration existant. Dans le cas d'un film mince où l'on considère une seule direction de l'espace pour la diffusion (direction  $x$  allant de la face amont à la face aval de la membrane), cette première loi s'écrit :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Équation I - 1 : 1<sup>ère</sup> loi de Fick

Avec :

$J$  : Flux d'espèces diffusantes par unité de temps et par unité de surface ( $\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$c$  : Concentration volumique locale de l'espèce diffusante ( $\text{cm}^3_{\text{STP}}$ )

$D$  : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

La seconde loi de Fick décrit les phénomènes ayant lieu en un point donné au cours du temps :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

Équation I - 2 : 2<sup>nde</sup> loi de Fick

Dans de nombreux cas,  $D$  dépend de la concentration en soluté, et la seconde loi de Fick s'écrit alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Équation I - 3 : 2<sup>nde</sup> loi de Fick lorsque  $D$  dépend de  $c$

### I.A.3. Grandeurs caractéristiques décrivant les phénomènes de transport

Les trois paramètres caractéristiques du transport de petites molécules dans un film dense sont les coefficients de perméabilité  $P$ , de diffusion  $D$ , et de solubilité  $S$ . Dans le cas d'un transport Fickien, ces trois paramètres sont reliés par l'équation suivante :

$$P = D \times S$$

Équation I - 4 : Relation entre  $P$ ,  $D$  et  $S$

#### I.A.3.a. Coefficient de perméabilité

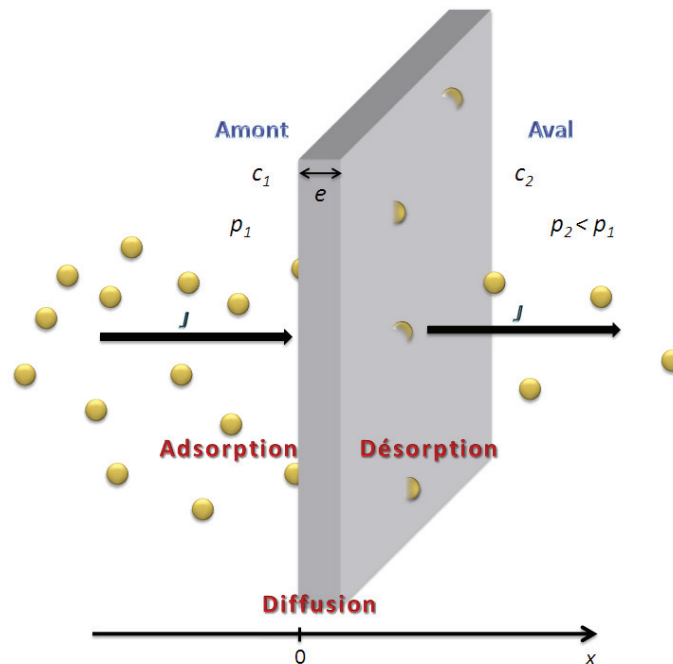


Figure I - 1 : Schéma du mécanisme de diffusion unidirectionnelle à travers une membrane polymère



Si l'on considère le transport de petites molécules de gaz ou de vapeur à travers une membrane d'épaisseur  $e$  soumise à un gradient de pression (pression  $p_1$  en amont et  $p_2$  en aval) (Figure I - 1), on peut définir le coefficient de perméabilité  $P$  à partir du flux d'espèces diffusantes  $J$  et du gradient de pression par l'équation suivante :

$$P = \frac{e \times J}{(p_1 - p_2)}$$

**Équation I - 5**

Le coefficient de perméabilité  $P$  caractérise donc la facilité avec laquelle le gaz traverse une membrane quand celle-ci est soumise à un gradient de pression. Il dépend de la nature du polymère, du type de gaz étudié et de la température. C'est une grandeur intrinsèque pour un polymère si sa morphologie est maintenue constante.

L'unité la plus couramment utilisée pour l'exprimer est le Barrer.

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3_{STP} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} = 7,5 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3_{STP} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} = 3,348 \cdot 10^{-19} \frac{\text{kmol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

#### I.A.3.b. Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion  $D$  caractérise la vitesse de déplacement aléatoire des molécules au sein de la membrane ; il s'exprime en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Il traduit l'aptitude du perméant à se déplacer dans le polymère.

Si l'on considère le transport de petites molécules à travers une membrane d'épaisseur  $e$  soumise à un gradient de concentration (concentrations  $c_1$  en amont et  $c_2$  en aval) et à une variation linéaire de la concentration dans l'épaisseur du film (Figure I - 1), on peut, en régime stationnaire, par intégration de la première loi de Fick (Équation I - 1), exprimer la valeur de  $D$  grâce au flux  $J$  selon l'équation suivante :

$$D = \frac{J \times e}{(c_1 - c_2)}$$

**Équation I - 6**

#### I.A.3.c. Coefficient de solubilité

Le coefficient de solubilité  $S$  traduit l'affinité du pénétrant pour le film polymère, c'est un paramètre thermodynamique. A une température donnée, la concentration  $c$  d'espèces dissoutes à l'équilibre dans un polymère est reliée à la pression  $p$  selon l'équation suivante :

$$S = \frac{c}{p}$$

Équation I - 7

On exprime  $S$  en  $\frac{cm^3_{STP}}{cm^3.cm_{Hg}}$ .

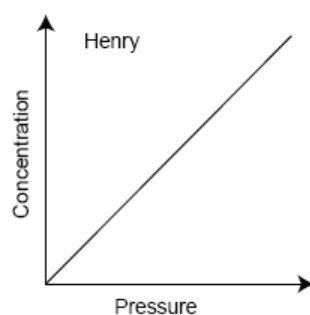
Le coefficient de solubilité  $S$  n'est pas toujours une constante. Grâce à des expériences de sorption, il est possible de déterminer le coefficient  $S$  en traçant l'évolution de la concentration de molécules sorbées à l'équilibre à différentes pressions. Cette représentation est appelée « Isotherme de sorption », de par le fait que les mesures expérimentales s'effectuent à température constante.

Il existe pour les matériaux polymères, différents types de comportement, selon les interactions entre la molécule diffusante et le polymère (Tableau I - 1).<sup>4,10</sup>

**Tableau I - 1 : Différents modes de sorption rencontrés dans les polymères et interactions associées**<sup>4,10</sup>

Mode de sorption	Interactions
<b>Henry</b>	polymère – polymère
<b>Langmuir</b>	polymère – pénétrant
<b>Dual mode</b>	combinaison des modes de Henry et Langmuir
<b>Flory-Huggins (BET III)</b>	pénétrant – pénétrant
<b>BET II</b>	combinaison des modes de Langmuir et de Flory-Huggins

#### I.A.3.c.i. Isotherme de type Henry



**Figure I - 2 : Isotherme de type Henry**

Ce mode de sorption est le plus simple ; il est rencontré dans le cas idéal où les interactions pénétrant-pénétrant et pénétrant-polymère sont faibles. Il y a peu d'interactions entre le soluté et la matrice polymère, et la concentration  $c$  est une fonction linéaire de la pression  $p$  :

$$c = k_D \times p$$

Équation I - 8

Le coefficient de solubilité  $S$  est une constante égale dans ce cas au coefficient directeur  $k_D$  de l'isotherme ( $k_D$  est la constante de Henry).

Cette isotherme décrit assez bien le comportement aux gaz des polymères à l'état caoutchoutique.

#### I.A.3.c.ii. Isotherme de type Langmuir

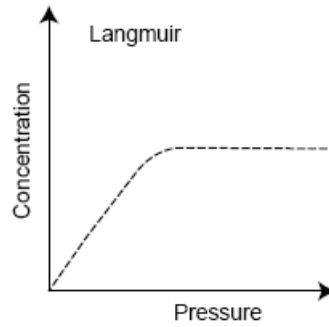


Figure I - 3 : Isotherme de type Langmuir

Ce type de sorption a lieu lorsque les interactions pénétrant-polymère sont prédominantes. La sorption a lieu en des sites spécifiques du matériau. Lorsque tous les sites sont occupés, il y a saturation et un palier est alors atteint.

La concentration  $c$  de molécules sorbées est donnée par la relation suivante :

$$c = \frac{c'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

Équation I - 9

Avec:

$c'_H$  : Constante de saturation des sites

$b$  : Constante d'affinité des molécules de perméant pour les sites

$p$  : Pression

#### I.A.3.c.iii. Isotherme de type « Dual-mode » <sup>11</sup>

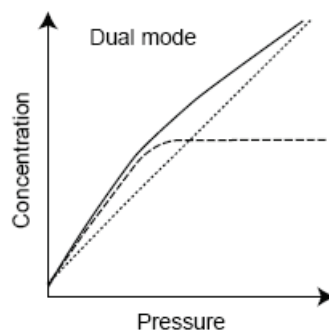


Figure I - 4 : Isotherme de type « Dual-mode »

Dans ce modèle, la concentration totale de molécules sorbées  $c$  est égale à la somme des modes de Henry et de Langmuir :

$$c = k_D \cdot p + \frac{c'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

Équation I - 10

Le coefficient de solubilité dépend dans ce cas de la pression :  $S$  diminue lorsque  $p$  augmente. Ce modèle est très souvent utilisé pour décrire la sorption des gaz dans les polymères vitreux.<sup>12</sup>

#### I.A.3.c.iv. Isotherme de type Flory-Huggins (ou BET III)<sup>13,14</sup>

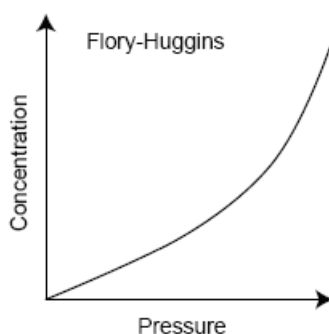


Figure I - 5 : Isotherme de type Flory Huggins

Ce modèle de sorption intervient lorsque les interactions pénétrant-pénétrant sont plus fortes que les interactions pénétrant-polymère et en général lorsque le polymère peut présenter une certaine capacité de gonflement. Ces interactions induisent une augmentation exponentielle du coefficient de solubilité avec la pression et une déviation positive à la loi de Henry.

La loi de Flory-Huggins, qui est essentiellement utilisée pour décrire ce phénomène, est donnée par l'équation suivante :

$$\ln a_w = \ln \frac{p}{p_{sat}} = \ln \phi + (1 - \phi) + \chi(1 - \phi)^2$$

Équation I - 11

Avec :

$a_w$  : Activité

$p$  : Pression

$p_{sat}$  : Pression de vapeur saturante

$\phi$  : Fraction volumique du pénétrant dans le polymère

$\chi$  : Paramètre d'interaction entre le polymère et le soluté

Cette isotherme peut être rencontrée lors de l'absorption de vapeurs organiques dans des polymères caoutchoutiques.<sup>15</sup>

## I.A.3.c.v Isotherme de type BET II

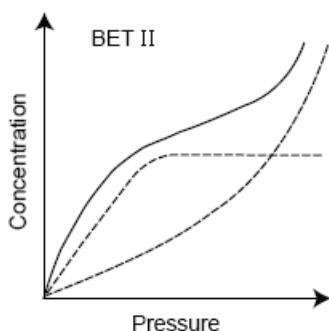


Figure I - 6 : Isotherme de type BET II

Cette isotherme présente une forme sigmoïdale et résulte de l'additivité des mécanismes de Langmuir et de Flory-Huggins. Les interactions entre le soluté et le polymère étant fortes, la matrice polymère doit présenter des sites de sorption spécifiques et être capable de gonflement.

La théorie multicouches BET a été utilisée pour décrire cette forme d'isotherme en supposant une immobilisation des molécules sorbées sur des sites préférentiels et la formation de multicouches.<sup>16</sup>

Cette forme d'isotherme est très souvent rencontrée dans le cas de la sorption d'eau dans les polymères hydrophiles tels que le polyamide ou les matériaux cellulosiques.<sup>17,18</sup>

Le modèle de GAB (Guggenheim, Anderson, de Boer)<sup>19-21</sup> est un modèle intéressant qui compte trois paramètres ajustables et suppose que l'enthalpie d'absorption est inférieure à celle d'évaporation :

$$G(a_w) = \frac{a_m \cdot c_{GAB} \cdot k a_w}{(1 - k a_w)} \times \frac{1}{1 + (c_{GAB} - 1) \cdot k a_w}$$

**Équation I - 12**

Avec :

$G(a_w)$  : Gain de masse

$a_m$  : Quantité de solvant nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'absorption qui est définie comme la monocouche dans cette approche

$a_w$  : Activité

$c_{GAB}$  : Constante de Guggenheim, liée à l'énergie associée aux liaisons entre les molécules de pénétrant et les premiers sites de sorption

$k$  : Facteur correctif  $< 1$ , relie les propriétés des molécules dans les multicouches aux propriétés des molécules à l'état liquide

Cette équation permet de décrire la sorption d'eau sur une gamme d'activités plus large que les équations de BET à deux ou trois paramètres.<sup>17,22</sup> Son intérêt est qu'elle permet aussi de décrire des concavités faiblement marquées ; on s'approche alors du modèle BET III.

Dans le cas où le perméant est un gaz, deux modèles sont généralement utilisés pour décrire les phénomènes de solubilité :

- La dissolution de Henry
- Le double mode de sorption.

Pour la vapeur d'eau, les trois types d'isothermes rencontrés sont :

- La dissolution de Henry
- Le modèle de Flory-Huggins (encore appelé BET III)
- Le modèle BET II.

#### **I.A.4. Paramètres influençant les propriétés de transport**

Il existe de nombreux facteurs ayant une influence sur le transport de petites molécules au sein d'une matrice polymère. On rappelle que la perméabilité dépend de deux paramètres : la diffusion et la solubilité. Tout facteur ayant une incidence sur l'un de ces deux phénomènes influencera donc les propriétés de transport.

Tout d'abord les paramètres dits « environnementaux » tels que la température, la pression, la concentration...peuvent jouer un rôle non négligeable sur le transport. La perméabilité augmente avec la température selon une loi de type Arrhénius. <sup>4</sup> Les effets de pression ont été discutés auparavant sur la sorption pour des gammes de pression modérées, ce qui sera le cas de nos études. Nous reviendrons plus en détails sur le rôle de la concentration sur la diffusion à la fin de ce paragraphe.

D'autres paramètres à prendre en compte sont relatifs au polymère, comme le volume libre, le taux de cristallinité, l'orientation des chaînes et des cristallites, la température de transition vitreuse, la présence de plastifiants... La structure chimique du matériau, notamment sa polarité, peut jouer un rôle prépondérant sur le transport et ce, selon la nature polaire ou non des molécules diffusantes.

Selon l'état des polymères, on peut observer des différences au niveau de la diffusion. En effet, celle-ci est beaucoup plus rapide quand les polymères sont à l'état caoutchoutique que quand ils sont à l'état vitreux, du fait de la mobilité moléculaire plus importante lorsqu'on est au-dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

Comme on vient de le mentionner, la morphologie du matériau a une grande importance sur les propriétés de transport. On rappelle qu'un polymère peut être amorphe ou semi-cristallin.

Les chaînes macromoléculaires peuvent s'organiser sous forme de petits cristaux qu'on appelle lamelles cristallines. Ces dernières peuvent s'assembler sous forme de super-structures généralement sphériques appelées sphérolites, structures les plus couramment retrouvées dans les polymères semi-cristallins non orientés mis en œuvre par voie fondu.

Du point de vue du transport, les polymères semi-cristallins sont considérés comme des matériaux biphasés constitués d'une phase amorphe perméable et d'une phase cristalline généralement assimilée à des entités imperméables du fait de sa cohésion et de sa densité plus élevées que celle de la phase amorphe. <sup>23</sup> Ainsi, la diffusion et la sorption ne se produisent que par l'intermédiaire des volumes libres des régions amorphes. Les zones cristallines agiraient comme des obstacles,

augmenteraient la longueur des chemins de diffusion par un effet de tortuosité et réduiraient parfois aussi la mobilité des chaînes des parties amorphes.<sup>24-27</sup>

La solubilité d'une espèce dans un polymère semi-cristallin est donc directement proportionnelle à la fraction volumique de la phase amorphe :

$$S = S_a \times \phi_a$$

**Équation I - 13**

Avec :

$S$  : Coefficient de solubilité du polymère semi-cristallin

$S_a$  : Coefficient de solubilité de la phase amorphe

$\phi_a$  : Fraction volumique de la phase amorphe

En présence de zones cristallines imperméables, la diffusion est ralentie notamment du fait du contournement des zones cristallines et on peut l'exprimer par l'équation suivante<sup>25</sup> :

$$D = \frac{D_a}{\tau \cdot \beta}$$

**Équation I - 14**

Avec :

$D$  : Coefficient de diffusion du polymère semi-cristallin

$D_a$  : Coefficient de diffusion de la phase amorphe

$\tau$  : Facteur de tortuosité

$\beta$  : Facteur d'immobilisation des chaînes de la phase amorphe du fait de la présence des zones cristallines

Le facteur  $\beta$  exprime l'effet des contraintes sur les segments appartenant à la fois aux zones amorphes et aux zones cristallines, conduisant à la réduction de mobilité de ces dernières. Néanmoins,  $\beta$  est souvent considéré égal à 1.<sup>24,25</sup>

Des études sur le transport d'hélium dans des membranes de poly(éthylène) ont permis de relier le facteur de tortuosité  $\tau$  et la fraction volumique de phase amorphe<sup>24,25</sup> :

$$\tau = \phi_a^{-n}$$

**Équation I - 15**

Avec :

$\tau$  : Facteur de tortuosité

$\phi_a$  : Fraction volumique de la phase amorphe

$n$  : Constante

Pour les polymères non orientés, on a :  $1 < n < 2$

En posant  $\beta = 1$ , on a la relation suivante pour le coefficient de diffusion :

$$D = D_a \times \phi_a^n$$

**Équation I - 16**

Avec :

$D$  : Coefficient de diffusion du polymère semi-cristallin

$D_a$  : Coefficient de diffusion de la phase amorphe

$\phi_a$  : Fraction volumique de la phase amorphe

$n$  : Constante

La nature, la taille et la forme des molécules diffusantes sont également des éléments jouant un rôle important sur le coefficient de perméabilité.

Lorsque le pénétrant est un gaz, la solubilité est reliée à la température critique du gaz  $T_{\text{critique}}$  (température au-dessus de laquelle un gaz ne peut plus être liquéfié par compression). Ainsi, plus la température critique d'un gaz est élevée, plus il est condensable, et plus sa solubilité sera forte. Le tableau suivant regroupe les températures critiques de différents gaz (Tableau I - 2).

**Tableau I - 2 : Températures critiques de différents gaz <sup>28</sup>**

Gaz	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
$T_{\text{critique}} (^{\circ}\text{C})$	-267,9	-240	-146,9	-118,6	-82,7	31,1

Le coefficient de diffusion dépend de la taille et de la géométrie de la molécule diffusante, de la quantité et de la taille des volumes libres, ainsi que de la mobilité moléculaire du polymère. Les molécules volumineuses auront besoin de volumes libres et d'une mobilité de chaînes plus importants pour diffuser. Le tableau ci-après récapitule les diamètres cinétiques des gaz couramment rencontrés (Tableau I - 3).

**Tableau I - 3 : Diamètres cinétiques de différents gaz <sup>28-30</sup>**

Gaz	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Diamètre cinétique (Å)	2,65	2,34	2,92	3,23	3,64	3,80	2,65

Lorsque la concentration en espèces dissoutes dans la matrice est suffisante pour rompre les interactions entre les chaînes macromoléculaires, il peut y avoir un phénomène de plastification qui entraîne une augmentation du volume libre et donc de la mobilité des segments de chaînes. La diffusion des molécules de pénétrant est alors facilitée. L'Équation I - 17 décrit la loi traduisant le phénomène de plastification :

$$D = D_{c_0} \cdot e^{\gamma_p \cdot c}$$

**Équation I - 17 : Loi de plastification**

Avec :

$D$  : Coefficient de diffusion

$D_{c_0}$  : Coefficient de diffusion à concentration nulle

$\gamma_p$  : Coefficient de plastification

$c$  : Concentration



Pour améliorer les propriétés barrière d'un polymère, on peut avoir recours à différentes approches, comme par exemple l'association à d'autres polymères notamment sous forme de structures multicouches polymères. Cette méthode est couramment utilisée dans l'emballage alimentaire, où l'on cherche une meilleure conservation des produits et une protection optimale vis-à-vis d'espèces de polarités différente en tirant bénéfice des propriétés de chacune des couches. Néanmoins, selon les associations, on n'obtient pas toujours des matériaux transparents.

Une autre voie intéressante en termes de propriétés barrière est d'associer la phase organique polymère à une phase inorganique reconnue pour avoir de meilleures propriétés barrière intrinsèques que les polymères. La dispersion de charges inorganiques au sein des matrices polymères conduit généralement à une meilleure imperméabilité du fait de la création d'un phénomène de tortuosité. De plus l'utilisation de renforts de taille nanométrique lorsque ceux-ci sont bien dispersés dans le polymère, n'affecte pas la transparence du matériau.

L'intérêt d'associer une phase inorganique à un matériau polymère peut également être montré par le dépôt de couches minces à la surface de substrats polymères. En effet, la présence d'un revêtement inorganique à hautes propriétés barrière sur une matrice organique peut renforcer de façon importante ses propriétés tout en conservant la transparence.

La partie suivante consiste à montrer de façon plus précise les intérêts et limites des systèmes associant une phase organique et une autre inorganique à partir des lois théoriques du transport et de leur confrontation avec des résultats de la littérature recensés sur ces types de systèmes.

## **I.B. Transport dans les systèmes complexes**

Nous allons dans ce paragraphe présenter deux types de systèmes complexes, différenciés selon l'agencement de la phase inorganique par rapport à la phase organique.

### **I.B.1. Transport dans les matériaux hétérogènes**

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier les propriétés de transport de petites molécules dans des matériaux polymères hétérogènes, constitués d'une phase polymère de perméabilité donnée dans laquelle sont dispersées des entités imperméables. Les entités imperméables seront des charges pouvant jouer le rôle de barrière imperméable, et nous verrons que le raisonnement est assez similaire à celui déjà détaillé pour les phases cristallines.

En effet, par un effet de tortuosité défini dans le paragraphe suivant, la présence de ces éléments imperméables, permet en théorie l'obtention de meilleures propriétés barrière.

#### **I.B.1.a. Notion de tortuosité**

Les éléments imperméables contenus dans la matrice jouent le rôle de barrière de diffusion : les molécules pénétrantes doivent les contourner lors de la diffusion, ce qui allonge leur chemin de diffusion par un effet de tortuosité (Figure I - 7).<sup>31,32</sup>

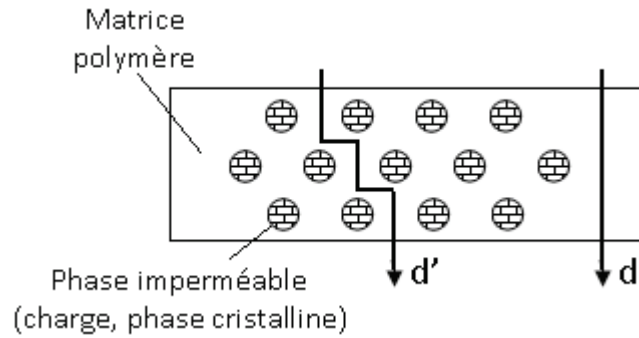


Figure I - 7 : Notion de tortuosité

On définit le facteur de tortuosité  $\tau$  comme le rapport de la distance  $d'$  rallongée du fait de la présence d'éléments imperméables sur la distance  $d$  parcourue dans le polymère seul.

$$\tau = \frac{d'}{d}$$

Équation I - 18

Si l'on considère un système binaire idéal (caractéristiques locales de la matrice non modifiées par la présence ou l'ajout d'éléments imperméables, interactions entre ces éléments et la matrice suffisamment fortes pour éviter la formation de microvides qui pourraient créer des chemins diffusionnels du perméant à l'interface et suffisamment faibles pour ne pas engendrer la formation d'une interphase faiblement diffusive), alors on peut considérer que le gaz ne se solubilise que dans la matrice polymère, et diffuse avec le coefficient de diffusion qu'il aurait eu dans la matrice en masse :

$$S = (1 - \phi_v) \cdot S_0$$

Équation I - 19

Avec :

$S$  : Coefficient de solubilité du système polymère+éléments imperméables

$S_0$  : Coefficient de solubilité du polymère seul

$\phi_v$  : Fraction volumique des entités imperméables

Le coefficient de diffusion s'exprime en fonction de  $\tau$  :

$$D = \frac{D_0}{\tau}$$

Équation I - 20

Avec :

$D$  : Coefficient de diffusion du pénétrant dans le système polymère+éléments imperméables

$D_0$  : Coefficient de diffusion du pénétrant dans le polymère seul

En considérant que l'Équation I - 4 :  $P = D \times S$  reste valable dans le cas de matériaux hétérogènes, on peut en combinant l'Équation I - 19 et l'Équation I - 20, déterminer le coefficient de perméabilité pour un système polymère+éléments imperméables :

$$P = \frac{(1 - \phi_v)}{\tau} \cdot P_0$$

Équation I - 21

Avec :

$P$  : Coefficient de perméabilité dans le système polymère + éléments imperméables

$P_0$  : Coefficient de perméabilité dans le polymère seul

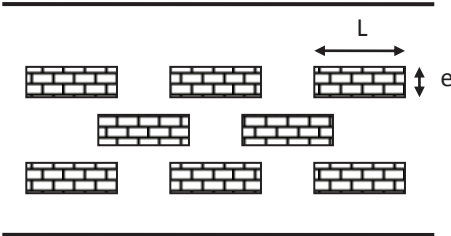
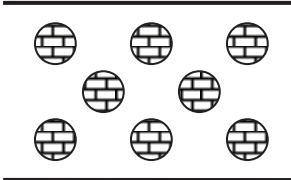
$\tau$  : Facteur de tortuosité

Cette équation, assez similaire à celle obtenue pour les polymères semi-cristallins, montre que la présence d'éléments imperméables doit conduire pour un système binaire idéal à la diminution de la perméabilité.

#### I.B.1.b. Influence de la forme des éléments imperméables dispersés

La géométrie et la fraction volumique  $\phi_v$  des entités imperméables présentes vont jouer un rôle sur le renforcement des propriétés barrière. Le tableau suivant présente l'expression de la perméabilité relative ( $P/P_0$ ) pour un système binaire idéal, selon que les éléments dispersés sont lamellaires ou sphériques (Tableau I - 4). Pour les éléments lamellaires, on considère dans le Tableau I - 4 que les lamelles sont perpendiculaires au flux gazeux.

Tableau I - 4 : Morphologie des éléments imperméables et lois géométriques associées

Morphologie		
Facteur de forme $f$	$L/e$	1
Perméabilité relative $P/P_0$	$\frac{1 - \phi_v}{1 + f \cdot \frac{\phi_v}{2}}$ Équation I - 22 : Loi de Nielsen <sup>33</sup>	$\frac{1 - \phi_v}{1 + \frac{\phi_v}{2}}$ Équation I - 23 : Loi de Maxwell <sup>34</sup>

L'évolution de la perméabilité relative de matériaux hétérogènes en fonction de la fraction volumique d'entités imperméables pour différents facteurs de forme a été représentée sur la figure suivante.

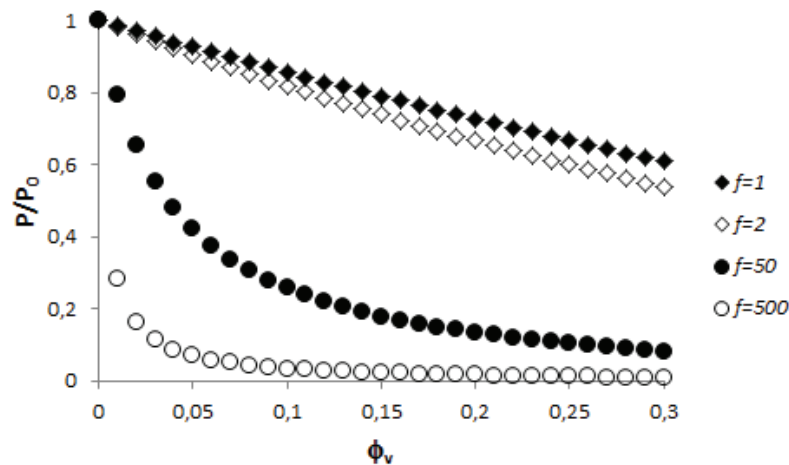


Figure I - 8 : Evolution de la perméabilité relative de matériaux hétérogènes en fonction de la fraction volumique d'entités imperméables pour différents facteurs de forme – Loi de Nielsen

Nous pouvons observer une nette augmentation des propriétés barrière pour des facteurs de forme  $f$  élevés, d'où l'intérêt d'utiliser des nanocharges lamellaires qui permettent, de par l'épaisseur des lamelles élémentaires de l'ordre du nanomètre, d'accéder à des facteurs de forme élevés.

Pour obtenir les propriétés barrière optimales, il faut parfaitement contrôler la dispersion et la distribution des entités. La Figure I - 9 montre que lorsque la distribution et la dispersion sont optimisées, le phénomène de tortuosité augmente, et les propriétés barrière seront donc améliorées.

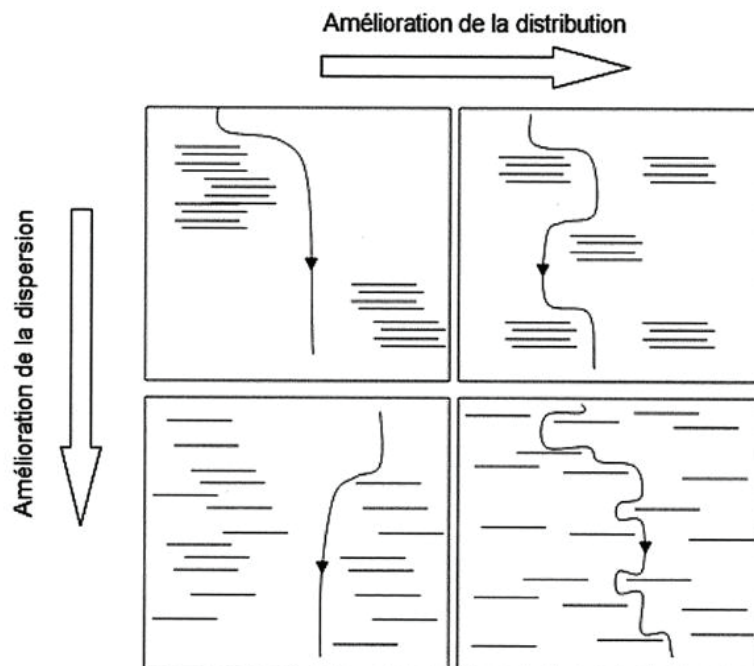


Figure I - 9 : Représentation du chemin de diffusion en fonction de l'état de dispersion et de la distribution des charges lamellaires dans une matrice polymère<sup>35</sup>

Selon l'ensemble des lois du transport développées en considérant des approches géométriques, il est préférable d'avoir des charges orientées perpendiculairement au flux gazeux et à haut facteur de forme pour améliorer les propriétés barrière. Par ailleurs, il est important que ces charges développent des interactions suffisantes avec la matrice pour éviter des défauts de dispersion et la formation d'interfaces diffusives. En effet, dans la zone située autour de la charge, les propriétés de diffusion peuvent être différentes de celles de la matrice.

Waché <sup>36</sup> propose de tenir compte de la zone interfaciale en considérant que la vitesse dans cette interface  $v_i$  puisse être différente de celle au sein du polymère  $v_p$  (Figure I - 10).

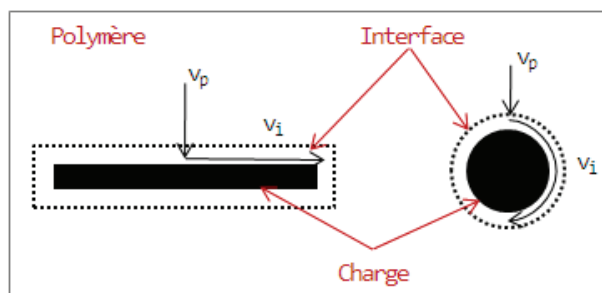


Figure I - 10 : Phénomènes de diffusion à l'interface charge/matrice – Vitesses de diffusion

Il exprime alors le facteur de tortuosité  $\tau$  par la relation suivante :

$$\tau = 1 + \phi_v \cdot \left[ \left( 1 + \frac{f}{3} \right) \cdot \frac{v_p}{v_i} - 1 \right]$$

Équation I - 24 <sup>36</sup>

Avec :

$\phi_v$  : Fraction volumique des entités imperméables

$f$  : Facteur de forme

$v_p$  : Vitesse de diffusion dans le polymère

$v_i$  : Vitesse de diffusion à l'interface charge/matrice

Lorsque le rapport des vitesses de diffusion est supérieur à 1, on a affaire à une interface forte où les molécules sont ralenties. A contrario, si ce rapport est inférieur à 1, les molécules diffuseront plus vite et l'interface sera défavorable aux propriétés barrière.

Ainsi, l'augmentation des propriétés barrière induite par la tortuosité créée par les charges peut être contrebalancée par un effet antagoniste d'interfaces diffusives si les interactions charges/matrice ne sont pas assez fortes.

Picard *et al.* <sup>37</sup> ont travaillé sur des nanocomposites à base de poly(éthylène). Après ajout d'un agent compatibilisant, il a été observé que les propriétés barrière ne sont pas seulement liées à la qualité de la dispersion des charges dans la matrice, mais également à l'affinité charges/matrice.

Les travaux d’Alexandre *et al.*<sup>38</sup> montrent l’importance des zones interfaciales sur les propriétés de transport du toluène dans des films nanocomposites à base de poly(amide). La perméabilité augmente avec l’augmentation du pourcentage volumique de montmorillonite introduit, traduisant le fait que ce n’est pas la tortuosité qui régit les propriétés de transport, mais les zones de diffusion préférentielles situées aux interfaces.

### I.B.2. Transport dans les systèmes multicouches<sup>39-48</sup>

Les structures multicouches sont très largement utilisées en particulier dans le domaine du packaging car elles permettent de combiner dans un même matériau différentes propriétés intéressantes qu’on ne peut trouver dans un seul polymère. L’association de polymères différents va conférer à la structure finale des caractéristiques telles que l’inertie thermique et chimique, l’effet barrière aux molécules polaires et non polaires, la tenue mécanique... Selon ce que l’on attend du matériau final, l’assemblage peut être constitué de matériaux plus ou moins nombreux et de natures variées.

Cette approche « multicouches » correspond également au cas où un film polymère serait associé à une couche barrière inorganique mince qui réduirait la perméabilité, cas qui fait l’objet de notre étude.

D’après Faisant *et al.*<sup>43</sup>, la perméabilité globale des multicouches peut être calculée à partir des composants monocouches selon le modèle de résistances en parallèle, ce qui conduit à l’expression générale suivante :

$$\frac{1}{P_M} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{e_i/e_M}{P_i}$$

Équation I - 25

Avec :

$P_M$  : Coefficient de perméabilité du multicouches

$P_i$  : Coefficient de perméabilité de la couche  $i$

$e_i$  : Épaisseur de la couche  $i$

$e_M$  : Épaisseur totale du multicouches

Cette relation très simple s’affranchit de tout effet de limitation de diffusion aux interfaces entre les couches. Elle s’applique en général assez bien pour les gaz simples et pour les multicouches polymères dont les épaisseurs sont aisément mesurables.

Néanmoins, nous n’utiliserons pas cette loi par la suite ; en effet, les dépôts siliciés que nous étudierons sont très minces, il est donc très difficile d’en mesurer les épaisseurs de manière précise.

Après avoir décrit les approches théoriques du transport, nous allons maintenant nous attacher à présenter une revue bibliographique des systèmes d’intérêt pour notre étude afin d’identifier les facteurs prépondérants qu’il faudra absolument prendre en compte dans notre étude expérimentale.

## **II. Amélioration des propriétés barrière par ajout de charges dans les matrices polymères**

### **II.A. Rappels sur les nanocomposites**

Un composite est un matériau contenant plusieurs phases dont la combinaison donne au matériau final des propriétés qu'aucun des éléments pris séparément ne possède initialement. Les nanocomposites, qui ont une phase dispersée de dimension nanométrique, présentent des avantages par rapport aux composites classiques, telles que des meilleures propriétés mécaniques et optiques. En effet, l'ajout de charges de taille micrométrique peut entraîner une diminution de la résistance des matériaux, ou encore une opacification du matériau original. Un autre intérêt d'utiliser des renforts de taille nanométrique est que l'on va augmenter la quantité d'interfaces et, si l'on parvient à optimiser les interactions entre le polymère et les charges, cela va conduire à une amélioration des propriétés globales du matériau, et ce, même pour des faibles taux de charges.

Les charges nanométriques que l'on peut rencontrer sont des nanoparticules sphériques, des nanotubes/nanofibres ou encore des lamelles/feuilletés.

Il existe plusieurs voies d'élaboration des nanocomposites, chacune dépendant essentiellement du type de matrice utilisé. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'utiliser la voie fondu pour la dispersion des charges. Ce procédé simple consiste à disperser la charge dans le polymère fondu grâce à un mélangeur ou une extrudeuse. La viscosité du milieu ainsi que le cisaillement sont des paramètres clés pour obtenir une bonne dispersion des charges. Les conditions de mise en œuvre telles que la température, le temps de mélange et le mode de cisaillement doivent être optimisées. Cette voie de préparation est la plus intéressante du point de vue industriel puisqu'elle est rapide et qu'elle s'affranchit de l'utilisation de solvant.

### **II.B. Présentation du potentiel des différentes charges nanométriques choisies pour notre étude - Généralités**

Nous avons choisi d'étudier des systèmes composites basés sur trois types de charges différentes : une charge sphérique, l'oxyde de zinc ZnO et deux renforts lamellaires, un hydroxyde double lamellaire LDH et une montmorillonite MMT, et de comparer au final leurs performances.

L'objectif visé est d'avoir des matériaux transparents et qui ont des propriétés barrière renforcées. Les éléments ayant conduit au choix de ces charges sont explicités ci-après.

Les charges sphériques présentent un facteur de forme faible, ce qui n'en fait pas des éléments essentiels pour l'amélioration des propriétés barrière. Néanmoins, le ZnO est un composé très utilisé pour sa transparence et son fort potentiel anti UV.

Les LDH et la MMT sont des charges lamellaires pouvant induire un effet de tortuosité plus important permettant de ralentir la diffusion et ainsi conduire à une meilleure imperméabilité. La MMT est une argile qui a très largement été étudiée dans la littérature en tant qu'élément renforçant des propriétés barrière dans les polymères. Elle a été largement étudiée au laboratoire en association avec différents types de matrices polymères.<sup>28,49-51</sup> C'est pourquoi nous avons choisi de l'utiliser

uniquement comme élément de comparaison avec les LDH et que nous ne dédierons pas à cette charge une partie bibliographique spécifique détaillée.

Le paragraphe suivant s'attache à donner des informations sur la structure de chacune de ces charges et de leurs principales propriétés.

### **II.B.1. Généralités sur les charges sphériques de type ZnO**

Le ZnO est un composé qui se présente en général sous forme d'une poudre de couleur blanc cassé à jaune pâle. On le retrouve dans la nature sous forme de zincite, un matériau allant du jaune au rouge du fait de la présence d'impuretés de manganèse. La plus grande partie du ZnO utilisé est produite industriellement, ce qui explique sa couleur blanche.

Cet oxyde peut cristalliser sous trois formes dont la plus stable thermodynamiquement est la forme hexagonale wurtzite.<sup>52</sup>

Il existe différentes tailles (nano, micro) et morphologies de ZnO, dont certaines ont été rapportées par Moezzi *et al.*<sup>52</sup> Cependant, la morphologie de charges qui a été la plus utilisée dans l'approche nanocomposites reste la forme sphérique.

L'oxyde de zinc est classé comme un composé « environmentally friendly » présentant une large bande interdite de 3,4eV, ce qui correspond à une transition dans l'UV. Le ZnO est donc transparent dans le visible, mais a une excellente capacité d'absorption des rayons UV.<sup>52-54</sup> Grâce à ce fort potentiel anti UV, on le retrouve dans les cosmétiques de type crèmes solaires. Associé à des matrices polymères, il permet, en plus de la protection anti-UV, d'améliorer la résistance des matériaux à la chaleur, les propriétés mécaniques ou encore les propriétés antimicrobiennes. Quelques études que nous détaillerons ultérieurement recensent l'apport de cette charge pour les propriétés barrière.

### **II.B.2. Les nanocharges lamellaires de type LDH et MMT**

Les nanocharges lamellaires sont des matériaux anisotropes qui se présentent sous forme de feuillets empilés comme dans un mille-feuilles. L'épaisseur d'un feuillet est de l'ordre du nanomètre et ses dimensions latérales sont de quelques dizaines à plusieurs centaines de nm, ce qui confère aux charges un facteur de forme très élevé. L'incorporation de renforts lamellaires dans des matrices organiques connaît un essor important depuis qu'une équipe de recherche du laboratoire Toyota a mis en évidence l'amélioration des propriétés d'un matériau de type poly(amide) après incorporation de montmorillonite MMT.<sup>55</sup>

Les charges lamellaires présentent une organisation qualifiée de multi-échelle (Figure I - 11). En effet, on peut observer des agrégats irréguliers à l'échelle microscopique qui constituent le premier niveau de cette structuration. Ces agrégats sont constitués de particules primaires correspondant à des empilements de 5 à 10 feuillets élémentaires maintenus entre eux par des forces électrostatiques. La distance entre chaque feuillet est appelée distance interfoliaire.



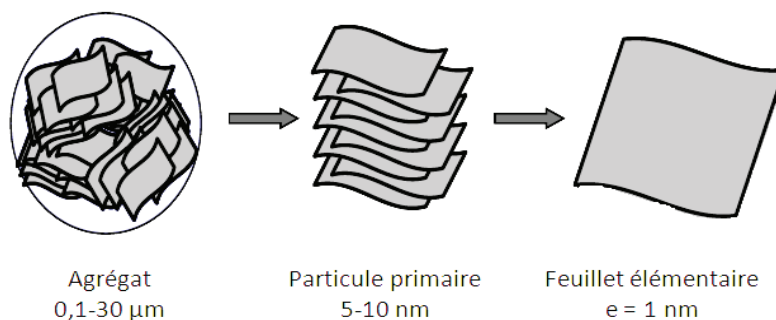


Figure I - 11 : Structure multi-échelle des charges lamellaires

Les renforts lamellaires les plus connus et utilisés pour des applications nanocomposites sont les silicates, qui ont été très largement étudiés dans la littérature. Nous avons décidé de nous intéresser ici aux Hydroxydes Doubles Lamellaires LDH qui, bien que présentant le même type de structure en feuillets que les argiles classiques, sont différents de par leurs propriétés.

#### II.B.2.a. Présentation des Doubles Hydroxydes Lamellaires LDH

Encore appelés argiles anioniques, par opposition aux argiles de type montmorillonite MMT, les LDH sont des composés dont la formule générale est la suivante :  $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+} A^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O$ . Le composé le plus couramment rencontré dans la nature est l'hydrotalcite  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$  qui prête souvent son nom à l'ensemble des LDH.

Ces structures présentent des mailles cristallines de symétrie rhomboédrique. Les cations métalliques  $M^{II}$  et  $M^{III}$  entourés d'atomes d'oxygène forment des octaèdres  $M(OH)_6$  qui vont s'accoler par leurs arêtes pour former un feuillet plan. On a apparition dans les LDH d'un excès de charges positives dû à une substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents. L'électroneutralité de l'ensemble est alors assurée par l'insertion dans l'espace interfoliaire d'anions combinés à des molécules d'eau. Les cations  $M^{II}$  et  $M^{III}$  sont distribués de manière aléatoire dans les feuillets. On peut schématiser les LDH de la manière suivante (Figure I - 12) :

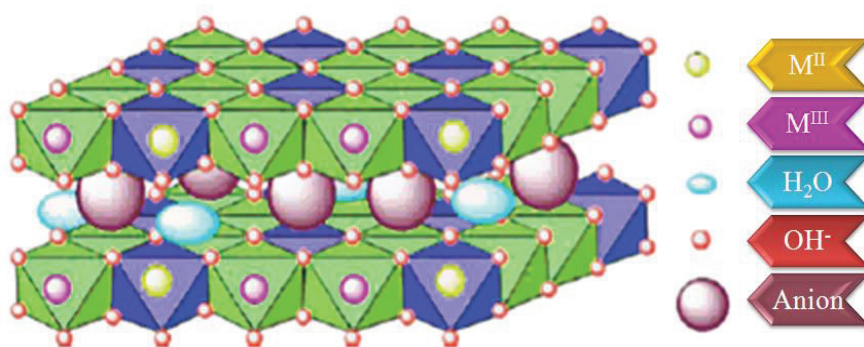


Figure I - 12 : Représentation schématique d'un LDH (d'après Lonkar et al. <sup>56</sup>)

Il est possible d'avoir une grande variété de LDH ayant des propriétés modulables selon la composition chimique des lamelles ou la nature des anions intercalés. Ces matériaux sont en

particulier utilisables pour de nombreuses applications comme la catalyse, la libération contrôlée de principes actifs, l'échange d'ions, etc...<sup>57</sup>

Comme les autres argiles, les LDH présentent un caractère fortement hydrophile et une très faible distance interfoliaire (de l'ordre de 0,76nm pour Mg-Al-LDH<sup>58-60</sup>) et doivent subir une modification de surface pour être dispersés de façon optimale dans des matrices organiques.

### II.B.2.b. Bref rappel sur la montmorillonite, une argile cationique

La montmorillonite est une argile très répandue dans la nature. Elle fait partie de la famille des phyllosilicates qui sont des minéraux aluminosilicatés. Elle se présente sous forme de feuillets constitués par deux couches tétraédriques (T) de  $\text{SiO}_4$  encadrant une couche octaédrique (O) composée d'atomes d'oxygène ou d'hydroxyles dont les centres sont occupés par des atomes de magnésium ou d'aluminium. Sa formule chimique est  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2$ . La structure cristalline de la MMT est présentée dans la figure suivante (Figure I - 13).

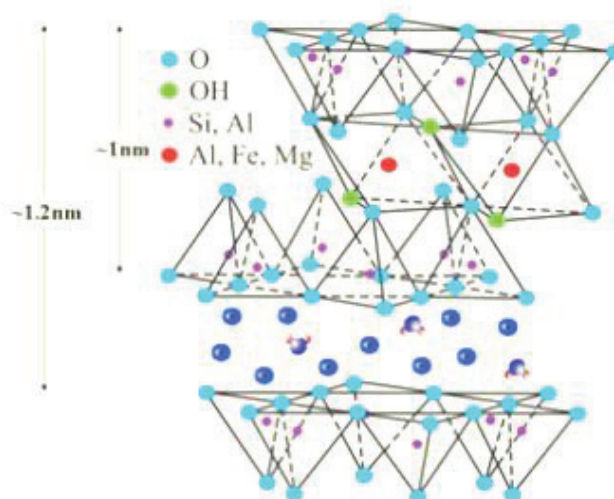


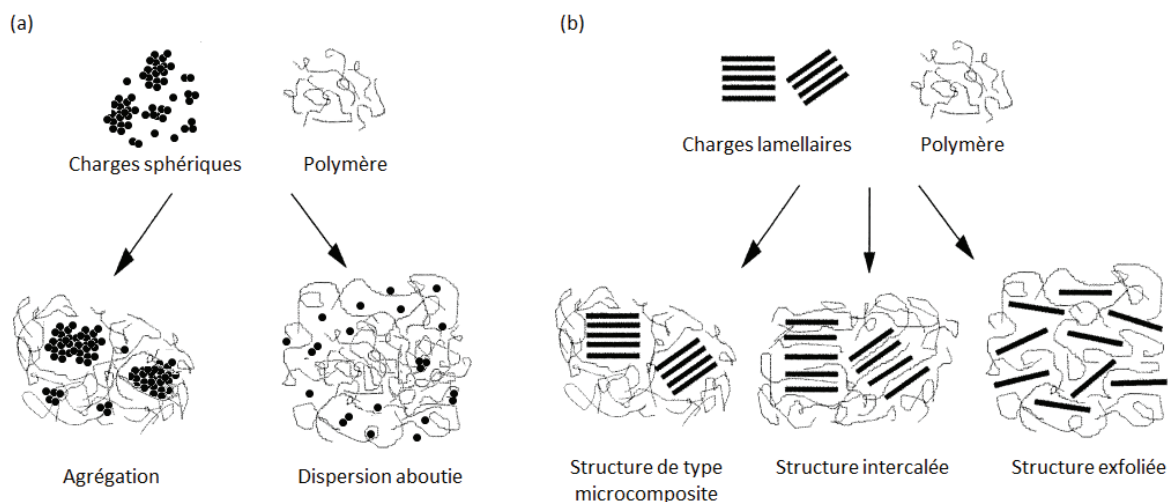
Figure I - 13 : Structure cristalline de la montmorillonite<sup>61</sup>

Tout comme pour les LDH, il peut y avoir des substitutions isomorphes au sein de la structure des MMT. Les atomes métalliques peuvent être remplacés par d'autres cations de valence inférieure. La présence dans l'espace interfoliaire d'espèces chargées cette fois ci positivement, comme par exemple  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Li}^{+}$ , permet de compenser le déficit de charges. Les MMT ont une grande capacité de gonflement dans l'eau.

## II.C. Problématiques liées à la dispersion des charges dans les matrices polymères et intérêt des modifications de surface

### II.C.1. Morphologie

Différents types de morphologies peuvent être observées dans les nanocomposites (Figure I - 14).



**Figure I - 14 : (a) Illustration de la différence entre une mauvaise et une bonne dispersion pour des composites à base de charges sphériques et (b) Représentation des différentes morphologies rencontrées dans les nanocomposites à charges lamellaires (d'après Alexandre et Dubois <sup>62</sup>)**

Dans le cas des nanocharges lamellaires, on utilise généralement une nomenclature spécifique pour décrire le type de morphologie. En effet, lorsque l'on introduit des charges lamellaires dans une matrice polymère, on peut observer différentes organisations des renforts (Figure I - 14b).

Dans la structure de type microcomposite, encore appelée structure agrégée ou tactoïde, les chaînes de polymère ne sont pas insérées dans l'espace interfoliaire ; les charges restent sous forme d'agrégats. La distance entre chaque feuillet reste inchangée.

Quand des macromolécules ou segments de chaînes parviennent à s'insérer entre les feuillets, la distance interfoliaire augmente de quelques angströms, et on a affaire à une structure intercalée.

Dans le cas de la structure exfoliée, les nanofeuillets sont individualisés au sein du polymère. Il n'y a plus de régularité et d'empilements.

Les outils de microscopie sont couramment utilisés pour apprécier la qualité de la dispersion des charges.

La Figure I - 15 représente des clichés de microscopie électronique à transmission (MET) de dispersions de ZnO dans une matrice poly(propylène carbonate) à différents pourcentages massiques. On peut observer un phénomène d'agrégation dans le cas de forts taux de charges.

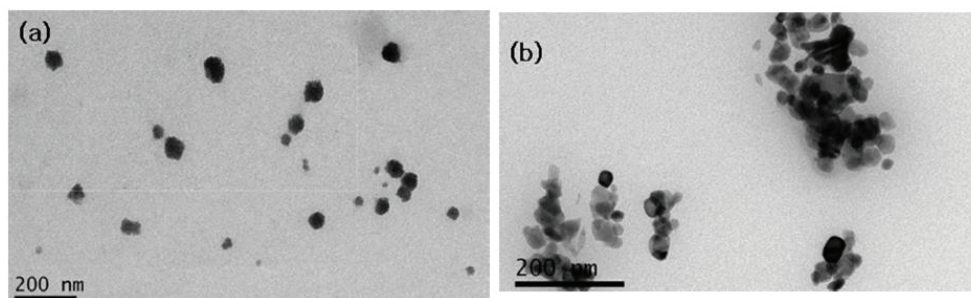


Figure I - 15 : Observations MET de nanocomposites Poly(propylène carbonate)/ZnO préparés en solution et contenant (a) 3% en masse de ZnO et (b) 10% en masse de ZnO<sup>63</sup>

Les différents types de dispersion des charges lamellaires peuvent être caractérisés par microscopie électronique à transmission, mais également par diffraction des rayons X (DRX) comme l'illustrent Paul et Robeson (Figure I - 16).<sup>64</sup>

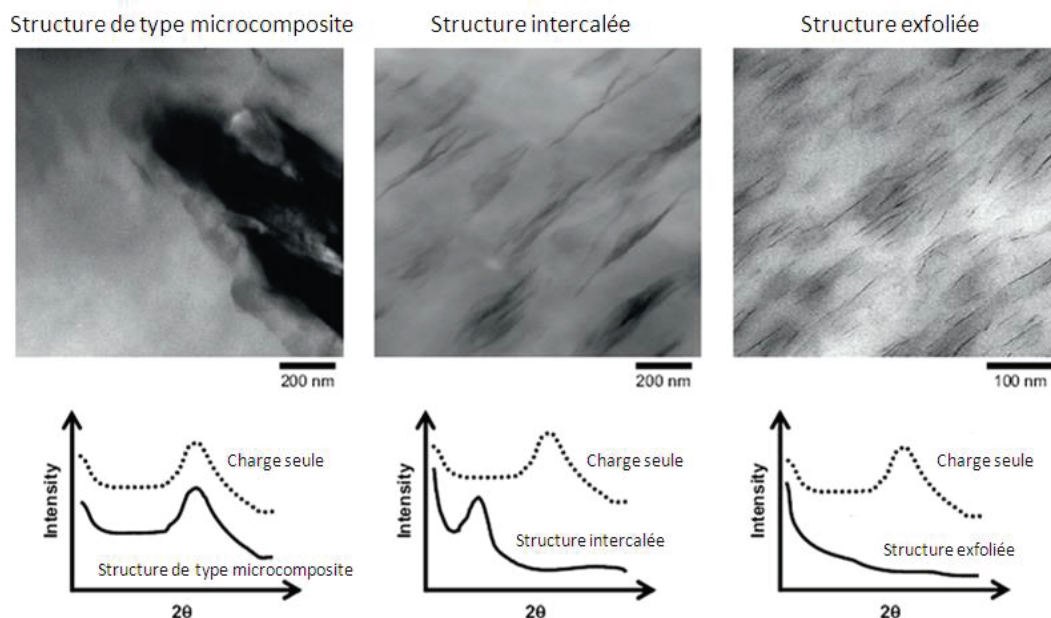


Figure I - 16 : Résultats MET et DRX associés aux différentes morphologies observées (d'après Paul et Robeson<sup>64</sup>)

L'intercalation de chaînes macromoléculaires entre les feuillets induit un déplacement du pic de diffraction relatif à l'espace interfoliaire vers les petits angles. Lorsque l'on a affaire à une structure exfoliée, le pic disparaît. La microscopie électronique à transmission permet l'observation directe de la répartition des charges lamellaires dans la matrice polymère.

Un nanocomposite présente très rarement un seul type de morphologie, il y a très souvent une combinaison des différentes structures. Néanmoins, la dispersion des charges la plus aboutie est souvent recherchée. L'obtention de celle-ci est souvent favorisée par des traitements de surface spécifiques des charges qui permettent d'une part de diminuer les interactions charges/charges et favoriser les interactions charges/matrice.

Le paragraphe suivant décrit les types de traitements utilisés pour les différentes charges considérées dans ce travail.

## II.C.2. Modification chimique de surface du ZnO

Les traitements que l'on peut effectuer sur l'oxyde de zinc consistent, soit à enrober la charge minérale par interactions hydrophobes ou électrostatiques, soit à créer une liaison covalente entre la charge et un agent de couplage.

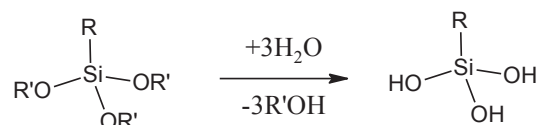
On retrouve dans la littérature différents agents de traitement de surface du ZnO, comme des acides, <sup>65-67</sup> des amines, <sup>68</sup> l'octadécanol phosphate, <sup>69</sup> ou encore un agent de type titanate. <sup>70</sup>

La présence de fonctions hydroxyles en surface du ZnO est souvent mise à profit pour le greffage de chaînes spécifiques en surface.

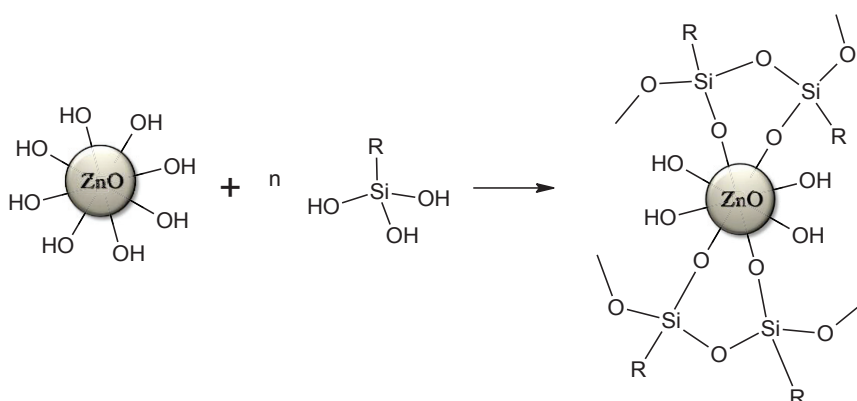
Les agents de couplage les plus largement étudiés sont les alcoxysilanes <sup>71-86</sup> de formule suivante :  $R_nSi(OR')_{4-n}$ . Le groupement R peut être soit une chaîne alkyle soit une chaîne portant un groupe susceptible de réagir ultérieurement avec la matrice polymère. Le groupement R' est un groupement hydrolysable.

Le greffage de l'alcoxysilane sur la charge se fait par un mécanisme d'hydrolyse-condensation :

- La réaction d'hydrolyse conduit à la formation de silanols et s'accompagne d'un dégagement d'alcool R'-OH.



- La condensation des silanols formés avec les fonctions hydroxyles présentes en surface de l'oxyde conduit à la création de liaisons covalentes et au greffage des espèces siliciées sur le ZnO.



L'une des méthodes de caractérisation les plus couramment utilisées pour mettre en évidence le greffage de silane à la surface de l'oxyde de zinc est la spectroscopie infrarouge IR.

Prenons par exemple les travaux effectués par Abdolmaleki *et al.* <sup>71</sup> qui ont caractérisé des particules de ZnO modifiées par du  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (Figure I - 17).

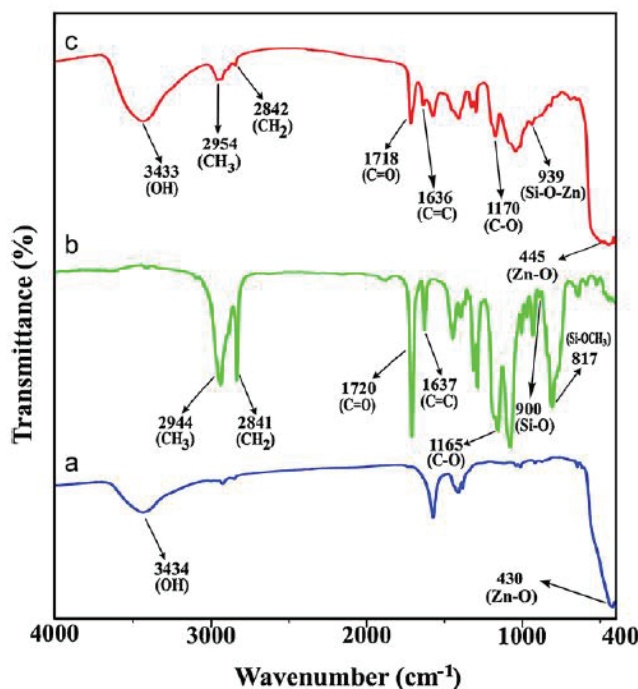


Figure I - 17 : Spectres infrarouge de (a) ZnO pur, (b) alcoxyasilane et (c) ZnO modifié par l'alcoxyasilane <sup>71</sup>

On constate sur le spectre (c) qu'il y a apparition après greffage d'une bande à  $939\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la formation de liaison Si-O-Zn ainsi que des raies correspondant aux groupements  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_3$  provenant de l'agent de couplage à  $2842$  et  $2954\text{ cm}^{-1}$ .

Les différents traitements de surface effectués à partir d'alcoxyasilanes permettent de rendre le ZnO plus hydrophobe.

Une des méthodes permettant d'observer le changement de polarité de la surface du ZnO après modification est la mesure de l'angle de contact à l'eau. On peut citer entre autres Bressy *et al.* <sup>73</sup> qui ont utilisé un silane pour modifier le ZnO (Figure I - 18).

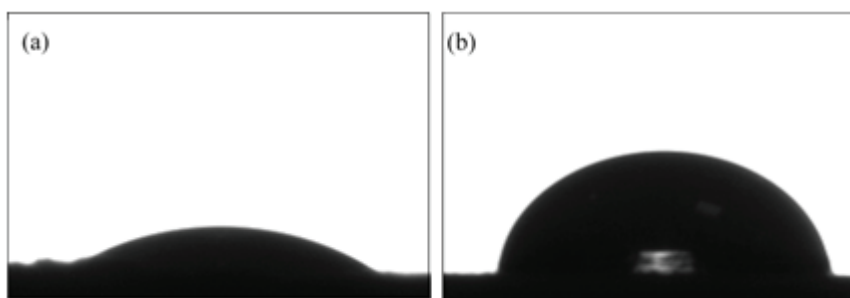


Figure I - 18 : Photographies des angles de contact à l'eau de (a) : ZnO non modifié et (b) : ZnO modifié par un du  $\gamma$ -methacryloxypropyltriméthoxysilane

L'angle de contact à l'eau observé après le traitement de surface des charges est bien supérieur à celui du ZnO non modifié, ce qui prouve bien que l'on a augmenté l'hydrophobicité des particules.

Les analyses XPS peuvent également mettre en évidence la modification de surface des particules d'oxyde de zinc. <sup>76,86</sup>



### II.C.3. Modification organophile des LDH

La présence des ions compensateurs solvatés par l'eau rend les LDH très hydrophiles. On rappelle que les LDH sont caractérisés par leur capacité d'échange anionique (CEA) qui correspond au nombre d'anions monovalents qu'il est possible de substituer aux ions compensateurs pour compenser la charge positive de 100 g de charges. La CEA des LDH est très élevée (elle est comprise entre 200 et 450 meq/100 g), ce qui favorise l'empilement des feuillets par le biais de forces attractives et rend ainsi l'exfoliation au sein des polymères difficile.<sup>58-60</sup>

Il est donc nécessaire de remplacer les anions compensateurs (le plus souvent des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ ) présents initialement dans l'espace interfoliaire par d'autres espèces chargées négativement, le plus souvent par des anions organiques. On utilise généralement des molécules amphiphiles<sup>87,88</sup> (tensioactifs), possédant une tête polaire chargée négativement et une longue chaîne apolaire, telle qu'une chaîne alkyle. Ces molécules peuvent aussi comporter d'autres groupements pouvant interagir avec les chaînes macromoléculaires et ainsi améliorer la compatibilité matrice/LDH. Les réactions d'échange sont contrôlées par l'affinité des feuillets pour les différents anions.<sup>89</sup> De nombreuses espèces ont été utilisées, comme des carboxylates, des phosphates, des sulfates, des sulfonates...<sup>90</sup>

La figure suivante schématise la modification des LDH par du dodécyl sulfate ; on observe alors un agrandissement de l'espace interlamellaire (Figure I - 19).

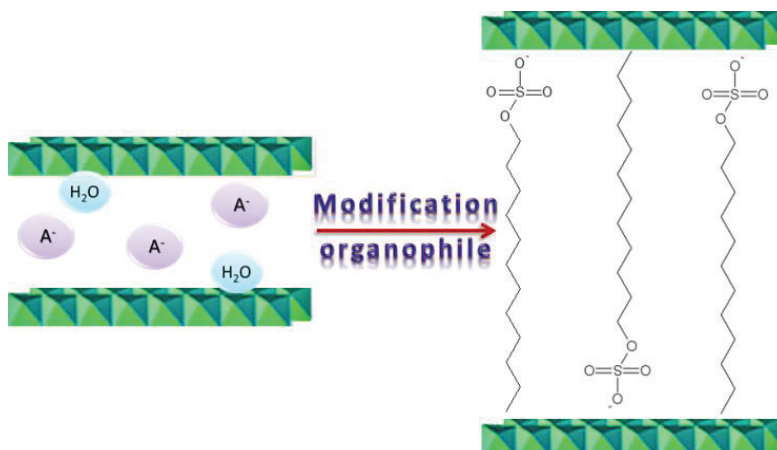


Figure I - 19 : Modification chimique d'un LDH par du dodécyl sulfate

Les méthodes de modification<sup>59,90,91</sup> se font soit en une étape, soit en combinant plusieurs étapes. Ainsi, très souvent, l'échange anionique est fait directement en dispersant le précurseur LDH dans une solution aqueuse contenant un excès de l'anion à intercaler. L'échange se fait selon l'affinité entre l'ion et l'espace interfoliaire, et sous atmosphère contrôlée dépourvue de  $\text{CO}_2$  à cause de la forte affinité entre les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et les LDH.<sup>89</sup>

On relève toutefois des méthodologies plus complexes telles que la calcination-reconstruction. Après calcination, les LDH ont la possibilité de se régénérer via un phénomène d'« effet mémoire ».<sup>92</sup>

Cette méthode permet l'intercalation de nombreux anions. Typiquement, le LDH subit un traitement thermique, l'anion à échanger se décompose et l'on obtient des oxydes mixtes amorphes. On procède ensuite à la réhydratation de ces oxydes dans une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler. Le LDH est alors reconstruit avec le nouvel anion.

Le changement de morphologie des LDH peut être aisément détecté en DRX (Figure I - 20). On constate au final un déplacement conséquent du pic correspondant au plan (003) vers les petits angles, ce qui correspond à un agrandissement de l'espace interlamellaire.

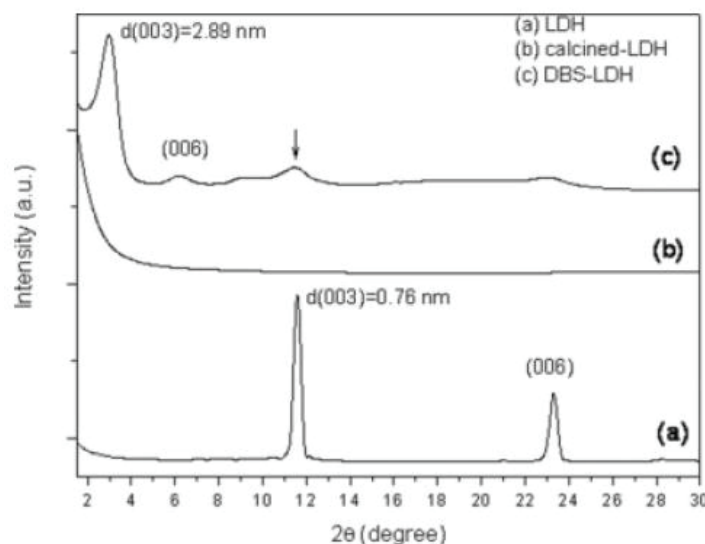


Figure I - 20 : Diffractogrammes obtenus pour (a) LDH, (b) LDH calciné et (c) LDH modifié par du dodécyl benzène sulfonate <sup>93</sup>

Après modification des LDH, la dispersion des charges au sein des polymères est souvent améliorée par deux faits. Tout d'abord, les feuillets prennent un caractère organophile de par la présence des longues chaînes apolaires à la surface des lamelles et seront plus facilement dispersables dans les polymères. Ensuite, les espèces intercalées vont également favoriser l'augmentation de la distance interfoliaire, selon la nature et la quantité d'ions échangés, et ainsi permettre une intercalation des chaînes polymères plus aisée entre les feuillets si une affinité suffisante entre le polymère et la charge existe.

## II.D. Nanocomposites préparés à partir de ZnO et de LDH : morphologie et propriétés

Dans ce paragraphe, nous allons recenser les principales propriétés obtenues sur les nanocomposites préparés à partir de ZnO et de LDH. Les nanocomposites à base de MMT ne seront pas abordés ici.

### II.D.1. Propriétés des nanocomposites à base de ZnO

La littérature offre de nombreuses études concernant l'incorporation de ZnO dans des matrices polymériques de par ses diverses propriétés. Les polymères utilisés sont nombreux et permettent



une large gamme d'applications. Dans notre étude, nous nous sommes essentiellement focalisés sur les matrices thermoplastiques poly(propylène) et poly(éthylène téréphtalate) qui seront, comme nous le verrons dans le Chapitre II dédié à l'étude des matériaux références, deux polymères intéressants pour notre étude.

Les propriétés finales d'un nanocomposite sont liées à l'état de dispersion des charges et aux interactions entre la matrice et les renforts. Les traitements de surface jouent donc un rôle déterminant dans l'amélioration des propriétés. Il ne faut pas oublier également que le procédé de mise en œuvre a un rôle clef sur la dispersion ; des différences significatives peuvent ainsi être observées entre les nanocomposites obtenus par voie fondu et les systèmes obtenus par polymérisation in situ par exemple. Nous ne détaillerons néanmoins pas cet aspect car seule la voie fondu a été sélectionnée dans le cadre du développement des contenants rigides pour le projet POLYBIO.

Nous allons présenter à présent l'effet des charges de ZnO sur les propriétés finales des nanocomposites à partir des travaux recensés dans la littérature.

#### II.D.1.a. Propriétés de la matrice : morphologie

L'ajout de charges de ZnO dans les matériaux polymères peut induire un changement de comportement du matériau en termes de morphologie. Nous allons présenter quelques exemples de la littérature illustrant ces propos.

- Effet sur la cristallinité

He *et al.*<sup>81</sup> ont observé que l'oxyde de zinc modifié par du  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane dispersé dans le PET a un effet nucléant, facilitant ainsi la cristallisation du polymère. En effet, la température de cristallisation des matériaux mesurée en DSC (descente en température) augmente quand la quantité de ZnO incorporée augmente, passant de 190,29°C pour le PET vierge à 205,36°C lorsqu'il y a 2,5% en masse de ZnO.

Gao *et al.*<sup>67</sup> ont aussi travaillé sur une matrice PET ; ils ont étudié l'influence du traitement de surface du ZnO (par de l'acide stéarique) sur la cristallinité du polymère. Le mélange PET/ZnO modifié présente une température de cristallisation plus élevée que le mélange PET/ZnO (194,73°C et 184,77°C respectivement), prouvant ainsi que le ZnO modifié, contrairement au ZnO seul, est un bon agent de nucléation. Cet effet a été attribué à une meilleure dispersion des charges dans la matrice.

Les études menées par Huang *et al.*<sup>94</sup> montrent que la température de cristallisation du poly(propylène) chargé augmente avec le taux de ZnO (modifié par deux agents dont l'acide stéarique) incorporé. En effet, pour des pourcentages de 0 à 15%, les températures passent de 110,6°C à 114,5°C.

Tang *et al.*<sup>95</sup> ont montré que l'incorporation de 2% massique de ZnO non modifié (de taille nanométrique ou micrométrique) dans du PP permet l'augmentation de la température de cristallisation par rapport au polymère seul (Figure I - 21).

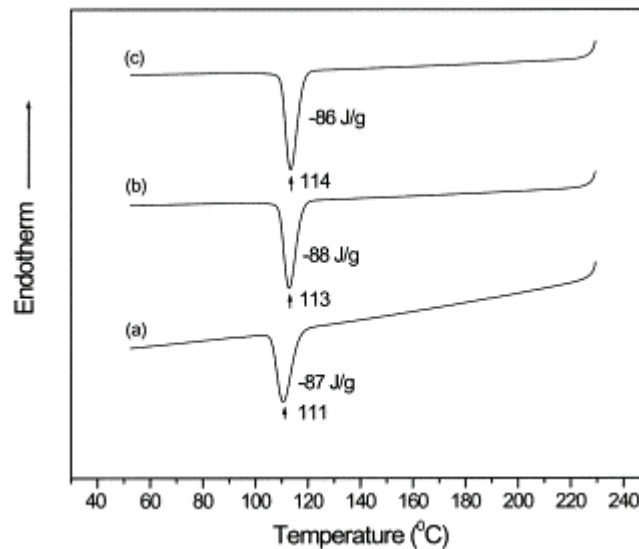


Figure I - 21 : Thermogrammes de calorimétrie différentielle présentant le phénomène de cristallisation pour (a) le PP seul, (b) le mélange PP/ZnO micrométrique et (c) le mélange PP/ZnO nanométrique <sup>95</sup>

Cette étude montre aussi que l'ajout de ZnO toujours à 2% en masse induit la formation de plus petits sphérolites au sein du PP comparé au polymère vierge (Figure I - 22).

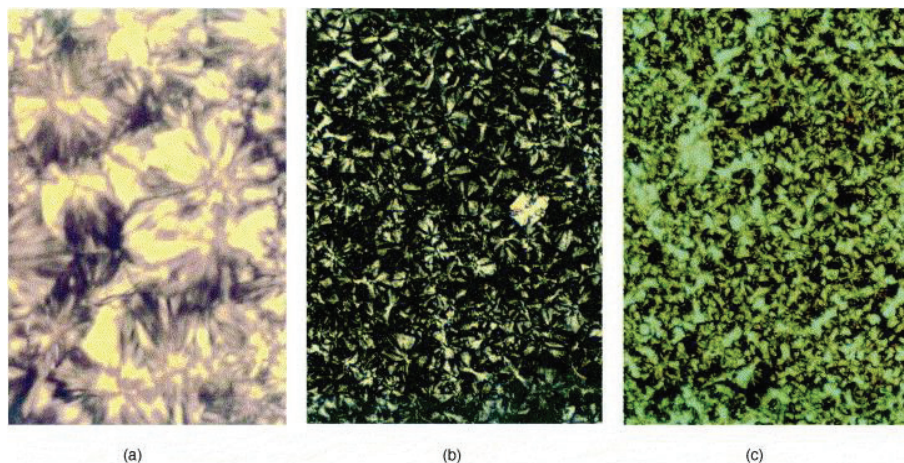


Figure I - 22 : Images de microscopie à lumière polarisée observées pour (a) le PP seul, (b) le mélange PP/ZnO micrométrique et (c) le mélange PP/ZnO nanométrique (échelle : 1 cm représente 60  $\mu\text{m}$ ) <sup>95</sup>

- Effet sur la transition vitreuse

L'introduction de charges dans un polymère peut entraîner un décalage de la température de transition vitreuse du matériau. En effet, les particules rigides peuvent réduire la mobilité des chaînes macromoléculaires et donc faire augmenter la température de transition vitreuse  $T_g$ , et ce d'autant plus s'il y a une bonne affinité entre la matrice et les renforts.

Agrawal *et al.* <sup>96</sup> ont montré que l'ajout de ZnO de 0,1% à 2% en masse dans une matrice poly(méthyl méthacrylate) PMMA conduit à une augmentation de la  $T_g$ . Cependant, la variation de  $T_g$  ne se fait pas de manière monotone avec le taux de ZnO ; en effet, un maximum est obtenu pour l'incorporation de 0,5% massique de charges. Selon les auteurs, c'est l'état de dispersion des charges

qui explique ce phénomène. En effet, à plus forte quantité de ZnO introduite, on observe la formation d'agrégats de charges.

D'après les travaux de Ma *et al.*<sup>85</sup>, la  $T_g$  d'un composite Polystyrène PS/ZnO augmente de 6°C en présence de 30% massique de charges. L'influence d'une modification de surface du ZnO par des silanes sur la  $T_g$  du polymère a été également observée. En effet, la  $T_g$  passe de 93,6°C à 94,8°C dans le cas de la modification par le vinyltriéthoxysilane ou 95,6°C pour le phényltriéthoxysilane.

Le même constat est fait par Gao *et al.*<sup>67</sup> qui ont montré que la  $T_g$  d'un système PET/ ZnO modifié par de l'acide stéarique est de 74,59°C, contre 70,03 pour un ZnO non modifié et 68,64°C pour le PET seul. Le traitement de surface du renfort permet d'améliorer les interfaces charges/matrice et la dispersion, ce qui aboutit à une diminution de la mobilité des chaînes polymères.

#### II.D.1.b. Stabilité thermique

Les travaux publiés sur les composites à base de ZnO montrent généralement que l'ajout de charges permet d'améliorer la stabilité thermique des matériaux par rapport aux matrices seules.<sup>67,71,72,80,85,97</sup>

Ma *et al.*<sup>85</sup> ont montré dans leur étude que l'ajout de 30% en masse de ZnO sphérique dans du poly(styrène) entraîne un décalage de la température à 10% de dégradation de 326°C à 362°C. Lorsque le ZnO est modifié par un alcoxyasilane, on passe à une température de 372°C. La température de dégradation du composite PS/ZnO augmente avec la quantité de ZnO, et le traitement de surface améliore la stabilité thermique.

Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec les travaux publiés par Gao *et al.*<sup>67</sup> qui ont étudié des matériaux à base de PET. Là encore les auteurs observent une amélioration de la tenue thermique par l'ajout de ZnO, en particulier pour le ZnO modifié par de l'acide stéarique.

Dans l'article publié par Kim *et al.*<sup>77</sup>, on voit cette fois que la matrice seule poly(uréthane acrylate) PUA a une stabilité thermique légèrement meilleure que lorsqu'on lui incorpore des nanoparticules de ZnO modifiées par du  $\gamma$ -methacryloxypropyltriméthoxysilane. Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait que la charge traitée en surface se décompose avant la matrice et accélère la dégradation de celle-ci (Figure I - 23).

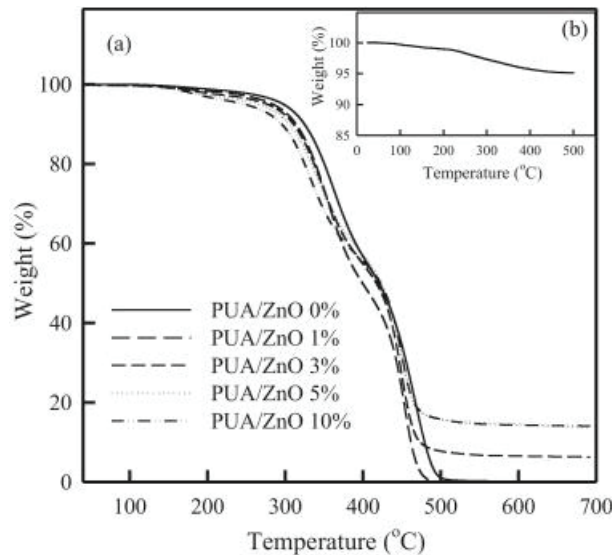


Figure I - 23 : Analyse thermogravimétrique de (a) composites PUA/ZnO et (b) ZnO modifié par du  $\gamma$ -methacryloxypropyltriméthoxysilane<sup>77</sup>

#### II.D.1.c. Propriétés mécaniques

On peut retrouver un bon nombre d'articles traitant de la modification des propriétés mécaniques après ajout de nanocharges de type ZnO.

On peut citer, entre autres, les travaux de Lin *et al.*<sup>98</sup> qui ont étudié trois types de ZnO non modifiés en surface avec des formes différentes dispersés dans du polypropylène PP. Avec un pourcentage massique faible de ZnO (1%), la contrainte à la rupture à la traction et le module de Young augmentent de manière significative quelle que soit la forme des charges.

Huang *et al.*<sup>94</sup> ont eux observé que l'ajout dans une matrice polypropylène de ZnO de taille comprise entre 10 et 30 nm modifié en surface par de l'acide stéarique, augmentait de manière générale la contrainte à la rupture en traction, la contrainte à la rupture en flexion et le module pour des taux de charges inférieurs ou égaux à 5%. Cependant, pour des pourcentages élevés (15%), ils observent une diminution de ces propriétés, due à l'agglomération des charges (Figure I - 24).

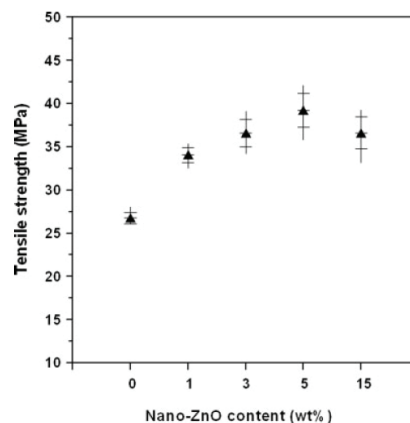


Figure I - 24 : Contrainte à la rupture en traction de nanocomposites préparés à base de ZnO modifié par de l'acide stéarique en fonction du pourcentage massique de charges

#### II.D.1.d. Propriétés barrière

On trouve peu de publications concernant les propriétés barrière de nanocomposites à base de ZnO.

Néanmoins, on peut citer les travaux de Seo *et al.*<sup>63</sup> qui ont étudié des films nanocomposites préparés avec du poly(propylène carbonate). Ils ont constaté que l'ajout de ZnO (40nm) à des pourcentages massiques de 1, 3 et 5% dans la matrice permettait de réduire la prise en eau ainsi que le coefficient de diffusion de cette molécule. Le flux d'oxygène diminue également en fonction de la quantité de ZnO introduite (il passe de 554 mL.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> pour le matériau non chargé à 145 pour 5% de charges). Cependant, pour un taux de charges de 10%, ils n'observent pas de différence notable par rapport à 5%. Ce phénomène est alors expliqué par de mauvaises interactions charge/matrice.

L'étude menée par Hess *et al.*<sup>99</sup> sur du PMMA chargé en nanoparticules de ZnO ne montre pas de modifications de la perméabilité à l'oxygène pour des pourcentages volumiques de charges allant de 1,24 à 7,76%.

Une matrice polypropylène chargée avec des charges d'oxyde de zinc sphériques et sous forme de bâtonnets a été étudiée par Lepot *et al.*<sup>100</sup>. Les résultats montrent que l'introduction de ZnO, quelle que soit la forme, n'influence pas les propriétés de perméabilité à l'oxygène.

Elen *et al.*<sup>101</sup> ont observé l'effet de l'introduction dans une matrice poly(caprolactone) de ZnO de différentes morphologies (sphérique, bâtonnets, disques) sur les propriétés de transport d'oxygène et de CO<sub>2</sub>. Le premier constat effectué est qu'une quantité de charges introduite plus importante n'offre pas une amélioration des propriétés barrière, et ce du fait de l'agglomération des renforts. La morphologie des charges a par contre une influence : la dispersion de bâtonnets (6% massique) permet une réduction de la perméabilité de l'ordre de 65%, alors que les charges sphériques conduisent à des valeurs de perméabilité plus élevées, le gain de propriétés barrière étant de 25%. En effet, les charges sphériques ont un facteur de forme plus faible, et induisent donc moins de tortuosité au sein du matériau. La présence des charges d'oxyde de zinc permet d'améliorer les propriétés barrière à l'oxygène et au dioxyde de carbone de manière comparable.

#### II.D.1.e. Absorption des rayonnements UV

L'oxyde de zinc est, rappelons-le, très utilisé pour ses propriétés de transparence et d'absorption des UV. Son intégration dans les polymères protège donc le matériau contre les rayons UV et permet de lutter contre la photodégradation, tout en gardant les propriétés de transparence parfois nécessaires pour certaines applications. On retrouve donc dans la littérature beaucoup de publications concernant ces propriétés, surtout avec le PMMA ou le PS si la transparence est recherchée.<sup>74,77,81,96-99,102-106</sup>

Par ailleurs, Ammala *et al.*<sup>102</sup> ont étudié l'effet de l'incorporation de particules de ZnO dans des matrices polyoléfiniques sur la dégradation sous UV, en comparaison avec un stabilisant HALS (Hindered

Amine Light Stabilizer). Les nanocharges ont donné d'excellents résultats, supérieurs à ceux obtenus avec le HALS, et ce pour un taux de charges massique égal à 2%.

D'après He *et al.*<sup>81</sup>, le PET chargé avec du ZnO montre un plus fort potentiel de protection anti UV que le PET seul, malgré la présence d'agrégats visibles à partir de 2% de charges (Figure I - 25).

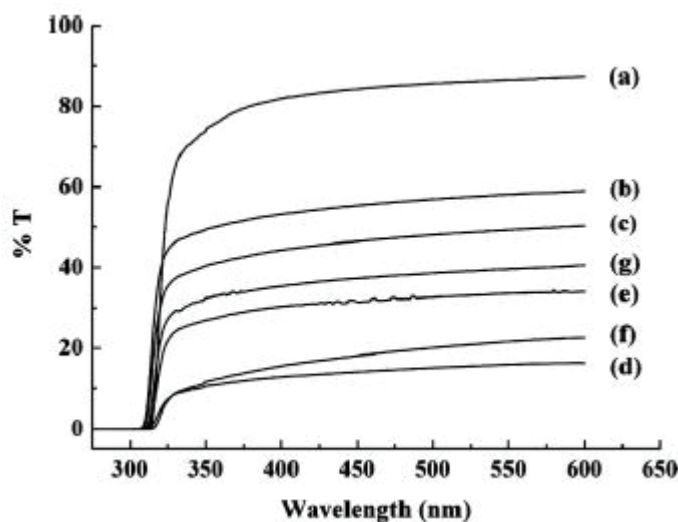


Figure I - 25 : Spectres UV en transmission du (a) PET seul et des nanocomposites PET/ZnO à différents taux de charges : (b) 0,5%, (c) 1,0%, (d) 1,5%, (e) 2,0%, (f) 2,5% et (g) 3,0%<sup>72</sup>

Ainsi, nous avons vu que l'oxyde de zinc sous forme sphérique ne favorise que de façon modérée l'amélioration des propriétés barrière du fait de son faible facteur de forme. Néanmoins, il est de manière générale un bon stabilisant thermique des polymères et peut jouer également le rôle d'agent nucléant. Son potentiel anti UV en fait également un candidat de choix pour l'élaboration de nanocomposites.

#### II.D.2. Propriétés des nanocomposites préparés à base de LDH

Grâce à leurs nombreuses propriétés, les LDH sont utilisés dans de nombreux domaines, mais ils ne tendent à être incorporés dans des matrices polymères pour améliorer les propriétés des matériaux initiaux que depuis une vingtaine d'années. Comparé à la dispersion de silicates, il y a beaucoup moins de travaux reportés dans la littérature concernant la préparation de nanocomposites renforcés par des argiles anioniques.

L'un des objectifs de notre travail est de disperser des LDH par voie fondu dans une matrice polyoléfine, le poly(propylène). Les charges polaires doivent donc bien évidemment être modifiées afin d'obtenir des dispersions abouties au sein des matrices organiques. L'ajout d'un compatibilisant comme un PP greffé anhydride maléique peut aider à améliorer l'affinité entre la charge et le polymère comme le montrent, sur la Figure I - 26, Lonkar *et al.*<sup>107</sup> Cependant, les travaux réalisés par Coiai *et al.*<sup>93</sup> concluant à une agrégation des charges en présence de PP greffé anhydride maléique laissent place à une ambiguïté.



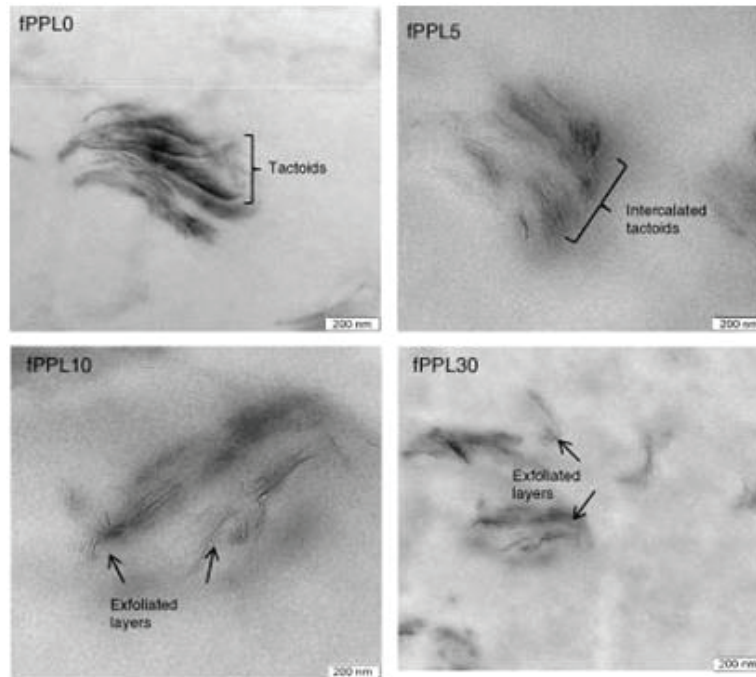


Figure I - 26 : Observations MET des composites à matrice PP avec différents pourcentages massiques de compatibilisant : 0%, 5%, 10% et 20% (de haut en bas, et de gauche à droite) <sup>107</sup>

Nous allons décrire par la suite l'effet de l'introduction de LDH dans des matrices polymères sur différentes propriétés des matériaux.

#### II.D.2.a. Cristallinité des matériaux

Lonkar *et al.* <sup>56,108</sup> ont montré que les LDH agissent comme agent de nucléation et accélèrent le processus de cristallisation quand ils sont incorporés dans des matrices PP même en petite quantité (de l'ordre de 1%). La géométrie des cristaux de la phase cristalline du PP se retrouve modifiée, et on observe une augmentation significative de la température de fusion en présence de LDH. <sup>56</sup>

L'article publié par Lee *et al.* <sup>109</sup> montre que les LDH dans du PET agissent également comme agent nucléant, cependant ils n'affectent pas la fusion du polymère. Les auteurs pensent que c'est parce que les charges n'ont pas d'influence sur la taille des cristaux de PET.

En revanche, Coiai *et al.* <sup>60</sup> n'observent pas cet effet de nucléation des LDH lorsque ceux-ci ont été dispersés dans une matrice poly(éthylène) PE.

#### II.D.2.b. Stabilité thermique

On retrouve dans la littérature de nombreuses publications concernant la stabilité thermique des matériaux Polymère/LDH. <sup>60,93,107,109-111</sup>

Lee *et al.*<sup>109</sup> ont montré que des nanocomposites à base de PET présentent une meilleure stabilité thermique lorsque les LDH sont organomodifiés par des surfactants à longue chaîne, ce qui est expliqué par le fait que les charges sont mieux exfoliées dans le polymère.

Dans la publication de Ding et Qu<sup>110</sup>, on observe que plus le poly(éthylène) haute densité HDPE est chargé, plus la température de dégradation est élevée. A 50% de perte de masse, les températures pour 1, 5, 10 et 20% en masse de LDH sont de 448, 464, 470 et de 471°C, contre 424°C pour la matrice seule.

Ces deux mêmes auteurs<sup>111</sup> ont comparé la tenue thermique de nanocomposites PP/LDH avec des mélanges PP/MMT. Le comportement des deux systèmes est différent selon la gamme de température où l'on se situe. En effet, en début de dégradation, l'échantillon PP/MMT présente une meilleure stabilité que le PP/LDH. Par contre, si l'on prend comme point de comparaison 80% de perte de masse, la température de dégradation de PP/MMT est de 399°C contre 416°C pour PP/LDH.

Ainsi, de manière générale, on observe que la tenue thermique des composites est améliorée lorsque l'on incorpore des LDH.

#### II.D.2.c. Propriétés mécaniques

Dans la littérature, on ne trouve que peu de publications concernant les propriétés mécaniques des composites à base de LDH.

Lee *et al.*<sup>109</sup> ont observé que pour des composites à base de PET et de LDH modifiés par du dodécyl sulfate SDS, le module de Young et la contrainte au seuil d'écoulement augmentent en fonction du taux de charges. Les deux autres LDH organomodifiés étudiés (modification par du dodécyl benzène sulfonate SDBS et de l'octylsulfate OS) ainsi que le LDH initial ont tendance à former des agrégats au-delà de 1% massique et entraînent donc une diminution du module et de la contrainte au seuil d'écoulement. On constate cependant que pour tous les nanocomposites, l'élongation à la rupture diminue.

Chen et Qu<sup>112</sup> ont montré que le module de Young augmente graduellement avec la quantité de LDH introduite, pour atteindre une augmentation de 59% par rapport à la matrice poly(éthylène) vierge lorsque 20% de charges sont introduits. Cependant, la résistance à la traction et l'élongation à la rupture diminuent.

#### II.D.2.d. Propriétés barrière

Comme nous l'avons dit dans la première partie de ce chapitre, l'introduction de charges lamellaires nanométriques dans des matrices polymères permet d'améliorer les propriétés barrière des matériaux par un effet de tortuosité. Les LDH ont pour le moment été très peu étudiés en termes de propriétés de transport.



Lonkar *et al.*<sup>107</sup> ont étudié l'influence de la quantité de compatibilisant PP greffé anhydride maléique sur les propriétés barrière à l'oxygène dans une matrice PP chargée avec 5% en masse de LDH. Ils ont observé une diminution de 35% de la perméabilité pour un composite formulé avec 30% de compatibilisant. En effet, la présence de celui-ci permet une meilleure dispersion et une augmentation des interactions aux interfaces entre les renforts et la matrice. Les feuillets sont exfoliés et la tortuosité augmente. Lorsqu'il y a pas ou peu de compatibilisant, le nanocomposite a une morphologie présentant des agrégats qui peuvent induire la formation de microvides aux interfaces favorisant la diffusion des molécules d'oxygène.

Les travaux de Chiang et Wu<sup>113</sup> ont porté sur la perméabilité à la vapeur d'eau de composites à matrice poly(L-lactide). L'influence de la modification de surface des LDH est mise en évidence dans cette étude. En effet, l'insertion de LDH organomodifiés par du  $\gamma$ -polyglutamate réduit de manière plus importante la perméabilité par la création d'une plus grande tortuosité du fait d'une meilleure dispersion.

Bugatti *et al.*<sup>114</sup> ont étudié la sorption de vapeur d'eau de composites à base poly(caprolactone). La prise en eau des matériaux est plus importante quand le polymère est chargé et augmente en fonction de la quantité de LDH modifiés (par divers intercalants de type benzoate) introduite. Ceci est dû à l'hydrophilie des lamelles. Les coefficients de diffusion d'eau dans les matériaux diminuent avec l'insertion de charges, et également selon l'état de dispersion du système.

Des augmentations des propriétés barrière peuvent être à priori obtenues, à condition que les charges soient bien dispersées dans la matrice.

Nous avons, dans cette partie, vu différents aspects concernant la dispersion de charges dans les polymères, et l'influence de ces renforts sur les propriétés des matériaux nanocomposites.

L'introduction de charges dans les matrices polymères peut avoir un effet nucléant et permettre également l'augmentation de la cristallinité du polymère. En général, la stabilité thermique des matériaux est augmentée en présence des charges. Nous avons également observé que selon le type de charges introduit, il est possible d'obtenir des matériaux avec des propriétés spécifiques comme la protection anti UV avec le ZnO. En fonction de la qualité des dispersions obtenues, mais également selon la qualité des interfaces, l'ajout de charges peut induire des modifications des propriétés mécaniques et une augmentation des propriétés barrière.

### III. Amélioration des propriétés barrière par dépôt plasma

Une voie alternative à la voie mélange/dispersion de charges peut être envisagée pour augmenter les propriétés barrière d'un matériau polymère. La perméabilité de substrats polymères peut en effet être réduite par des approches multicouches mettant en œuvre des polymères (par coextrusion) ou par des traitements spécifiques de surface. Il est possible, par exemple, de procéder à des dépôts de films minces métalliques tels que des revêtements en aluminium, cependant, dans le domaine du packaging biomédical, il est nécessaire d'avoir des matériaux transparents. On peut alors, afin d'assurer une meilleure imperméabilité, procéder à des dépôts de couches organiques ou inorganiques à l'extrême surface de ces matériaux. Par exemple, des dépôts fluorés pour des applications barrière à l'eau peuvent être effectués.<sup>115,116</sup>

Nous allons ici nous intéresser plus particulièrement à des revêtements inorganiques organosiliciés réalisés par dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition). Ce procédé consiste à déposer une couche mince sur un substrat par le biais de réactions chimiques mettant en jeu des précurseurs gazeux. Le dépôt aura une composition chimique qui dépendra de la nature des précurseurs et des réactions engagées.

#### III.A. Généralités sur les dépôts organosiliciés

Depuis plusieurs dizaines d'années, les couches organosiliciées font l'objet d'un intérêt croissant pour de nombreuses applications industrielles comme par exemple des applications diélectriques, électroniques ou encore biomédicales. De par leurs propriétés de transparence et de résistance à l'abrasion, elles servent notamment dans le domaine de l'optique comme anti-reflet. Elles peuvent aussi servir de couches isolantes, séparatrices de gaz, ou de passivation. Elles sont également utilisées dans le domaine du packaging alimentaire et pharmaceutique grâce à leurs excellentes propriétés barrière, propriétés qui font l'objet de ce travail de thèse.

Différents types de revêtements à base de Silicium peuvent être rencontrés, essentiellement de type SiH, SiCH, SiO<sub>x</sub> ou encore de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>C<sub>z</sub>H<sub>w</sub>, selon la nature du précurseur utilisé et la présence ou non de gaz oxydant comme l'oxygène au cours du procédé de dépôt.<sup>117</sup> Les monomères précurseurs les plus couramment utilisés sont le SiH<sub>4</sub>, l'hexaméthylidisiloxane HMDSO, le tétraéthoxysilane TEOS ou encore l'hexaméthylidisilazane HMDSN (Figure I - 27). Ces composés sont stables, peu toxiques et ne sont pas très onéreux. De plus, leur tension de vapeur élevée à température ambiante facilite leur emploi. Les différentes compositions possibles de dépôts induisent des propriétés variées qui permettent une large gamme d'applications.

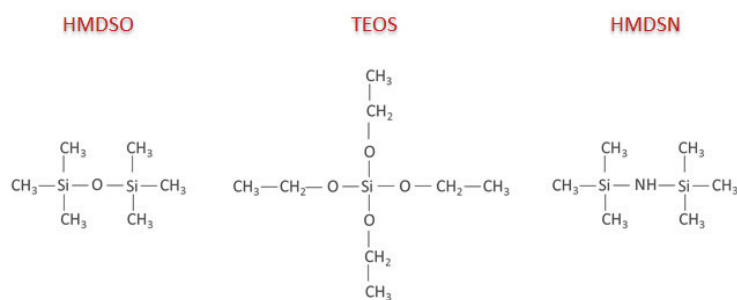


Figure I - 27 : Structures chimiques de différents précurseurs siliciés

### III.B. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD

#### III.B.1. Généralités sur les plasmas

Un plasma est un gaz ionisé macroscopiquement neutre, et chimiquement très réactif du fait de la présence de molécules neutres (à l'état fondamental ou excité), d'ions, d'électrons et de photons.

Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière, et de nombreux plasmas existent dans la nature, tels que les étoiles ou la foudre.

Il existe deux grandes familles de plasma <sup>118</sup> :

- Les plasmas chauds, encore appelés plasmas thermiques sont des gaz fortement ionisés. Ils sont à l'équilibre thermodynamique.
- Les plasmas froids, partiellement ionisés, qui sont hors équilibre thermodynamique.

La mise en place d'un plasma froid peut s'avérer utile lorsque le substrat ne peut tolérer des températures très élevées ; en effet, le procédé CVD nécessite le chauffage du matériau à traiter afin que les réactions chimiques au niveau des précurseurs soient amorcées. Les plasmas froids sont donc les plus intéressants pour le traitement de surface de polymères.

La création d'un plasma se fait le plus souvent en exposant une phase gazeuse à un courant continu ou alternatif. On emploie alors le terme « décharge ». Les électrons émis par l'électrode sont accélérés, acquièrent de l'énergie et entrent en collision avec les autres espèces présentes. Le gaz passe d'un état isolant électrique à un état conducteur par la formation d'espèces chargées. De nombreuses réactions peuvent avoir lieu : ionisation, excitation, neutralisation, recombinaison, etc... Lorsque les espèces excitées retournent à leur état stable, cela entraîne l'émission de photons qui donnent la lueur caractéristique du plasma.

#### III.B.2. Mécanismes de dépôt de couches minces par PECVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma trouve des applications dans de nombreux domaines industriels. Il permet entre autres de déposer des couches minces et homogènes avec une épaisseur contrôlée sur divers substrats.

La première étape du procédé consiste à générer un plasma : l'ionisation peut se faire par des sources basses fréquences, par radiofréquences ou par micro-ondes. Les molécules du gaz précurseur, souvent mélangées avec des gaz rares de type argon ou hélium et éventuellement avec des molécules oxydantes comme le dioxygène, sont ensuite dissociées par impact électronique et les espèces ainsi créées peuvent réagir à la surface du substrat pour former le dépôt mince (Figure I - 28).

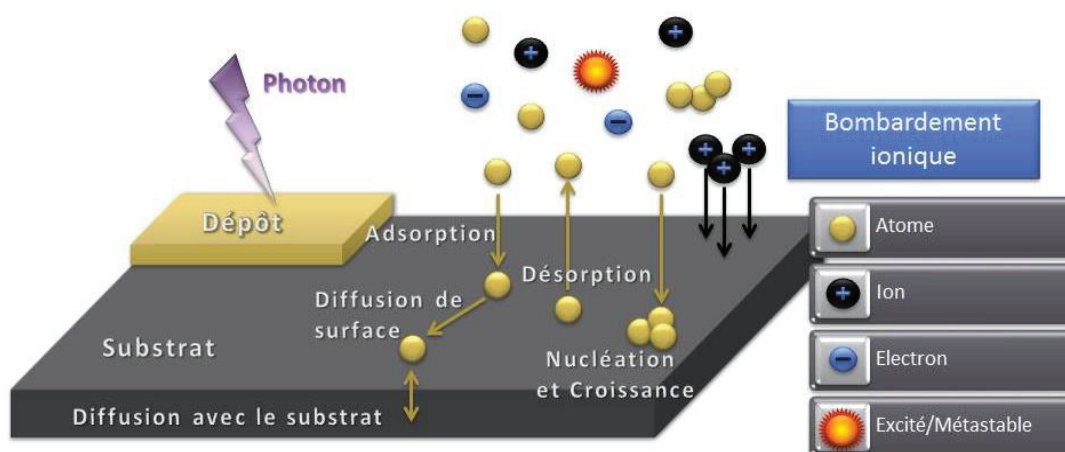


Figure I - 28 : Représentation schématique d'un dépôt PECVD

La croissance des films déposés se fait en plusieurs étapes. Les espèces en phase gazeuse vont d'abord se déposer sur le substrat ; elles peuvent s'adsorber et réagir avec des espèces déjà présentes en surface ou alors retourner en phase gazeuse par désorption. Elles peuvent diffuser à la surface du substrat et rejoindre des zones de nucléation créées par le bombardement ionique. La surface de dépôt augmente par coalescence des îlots formés à la surface.

Indépendamment du monomère utilisé et des paramètres expérimentaux, la composition du film déposé peut être influencée par le type de décharge électrique et sa puissance, le flux gazeux, la pression dans le réacteur, la composition de la phase gazeuse et son débit, ou encore le temps de séjour dans le réacteur.

### III.C. Dépôt de couches minces organosiliciées pour l'amélioration des propriétés barrière

Pour des applications de type emballage ou conditionnement, le dépôt de couches inorganiques de type  $\text{SiO}_x$  semble être une solution de choix. En effet, ces revêtements sont transparents, résistent à l'eau et conduisent à des perméabilités à l'eau et aux gaz comparables à celles observées avec des dépôts métalliques.<sup>119</sup> En effet, les réseaux Si-O (longueur de liaison : 0,15nm<sup>120</sup>) sont très denses et ne laissent quasiment pas passer les molécules d'oxygène.<sup>121</sup>

Les mécanismes de transport à travers un polymère recouvert d'une couche de type  $\text{SiO}_x$  peuvent être décrits par la Figure I - 29, proposée par Trophsa et Harvey.<sup>122</sup>

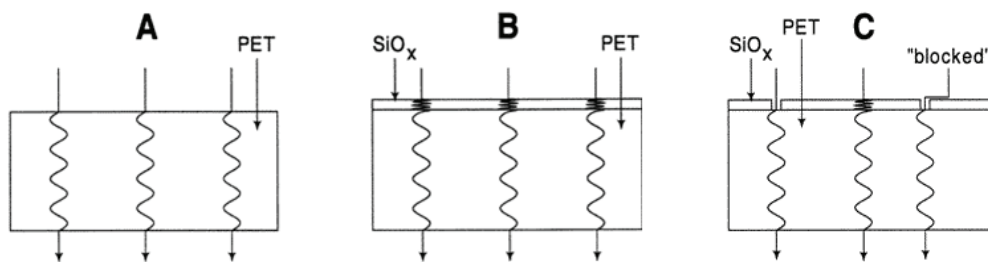


Figure I - 29 : Modèle empirique du transport d'oxygène à travers A : du PET seul, B : du PET recouvert avec une couche hypothétique de  $\text{SiO}_x$  sans défauts et C : du PET recouvert avec une couche imparfaite et non continue de  $\text{SiO}_x$  (d'après Tropsha et Harvey <sup>122</sup>)

Les molécules d'oxygène doivent avant de traverser le matériau polymère, réussir à passer la barrière d'oxyde de silicium, et la perméabilité du matériau dépend principalement de celle de la couche barrière. Par contre, s'il y a présence de défauts du revêtement silicié, la diffusion de perméant se fait à la fois à travers l'oxyde et à travers la matrice polymère. Normalement, lorsque la couche inorganique est sans aucun défaut, elle agit comme du verre, et la perméabilité devrait être nulle ; la perméabilité résiduelle de matériaux recouverts d'une couche barrière est due à la présence de défauts de surface ponctuels (« pinholes ») ou à des craquelures / fissures. <sup>123</sup>

Malgré la présence de défauts qui peuvent affecter la structure des couches organosiliciées déposées, on peut observer selon les cas une réduction des perméabilités par 100 voire plus, ce qui permet des applications dans le domaine du packaging. <sup>44,121,123,124</sup>

De nombreux paramètres peuvent intervenir sur les propriétés de transport des films recouverts de couches organosiliciées ; nous allons décrire l'impact de certains de ces facteurs.

### III.C.1. Influence du substrat

Indépendamment de la nature et des propriétés du polymère seul, pour assurer de bonnes propriétés barrière aux matériaux, il faut qu'il y ait une bonne adhésion entre la couche mince déposée et le substrat polymère. Cette adhésion peut être améliorée par un prétraitement d'activation des matériaux. <sup>125,126</sup>

Hegemann *et al.* <sup>127</sup> ont montré par Microscopie à Force Atomique (AFM) l'influence d'un prétraitement par plasma  $\text{O}_2$  sur une surface de poly(carbonate) PC (Figure I - 30). Le prétraitement peut servir à activer la surface du polymère, et dans certains cas conduit à augmenter considérablement la rugosité, ces deux phénomènes peuvent entraîner une meilleure adhésion de l'oxyde de silicium.

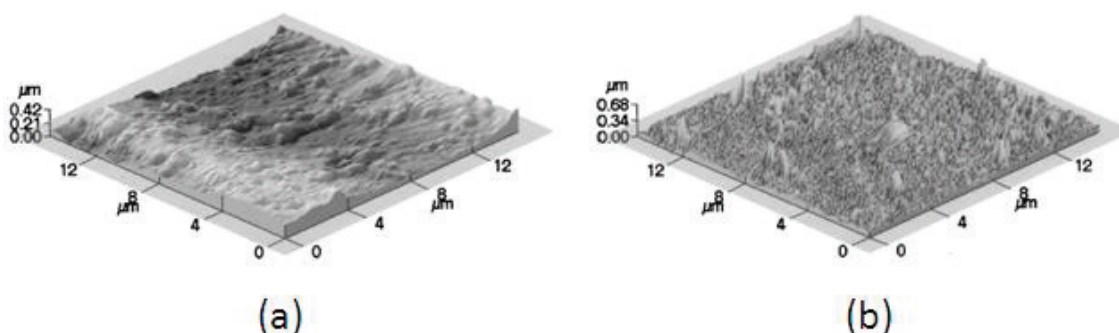


Figure I - 30 : Images AFM montrant la rugosité de surface de (a) : PC non traité et (b) : PC traité par plasma  $O_2$  (D'après Hehemann *et al.* <sup>127</sup>)

Les surfaces rugueuses devront néanmoins être recouvertes d'un revêtement plus épais pour maintenir des propriétés barrière optimisées. <sup>125</sup>

### III.C.2. Composition chimique et structure du film mince déposé

La composition et la structure chimique du dépôt sont deux éléments clefs concernant les propriétés de transport. De très nombreuses études font référence à leur influence sur la perméabilité.

Erlat *et al.* <sup>120</sup> ont étudié la morphologie de matériaux PET recouverts de  $SiO_x$  déposés par plasma et son influence sur les propriétés barrière à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Ils ont également étudié l'influence du précurseur utilisé sur les propriétés barrière : Hexaméthylsiloxane et Triméthylsilane. Les images AFM ont montré que la topographie de la couche déposée a une très forte incidence sur la perméabilité. En effet, les matériaux présentant les meilleures propriétés barrière sont recouverts de petits grains sphériques d'oxyde de silicium très denses et à la surface lisse. A l'opposé, il y a augmentation de la perméabilité par création de défauts dans la couche pour les surfaces où ces grains prennent des formes irrégulières et s'agglomèrent (Figure I - 31). Les propriétés de transport sont régies par la diffusion des molécules de perméant à travers ces défauts nanométriques. Selon les auteurs, le monomère de départ n'a pas d'influence sur les performances barrière du matériau.

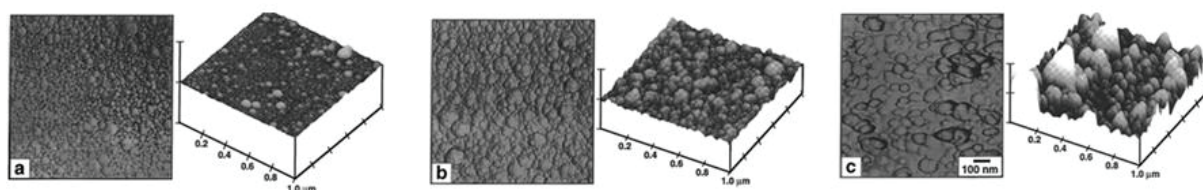


Figure I - 31 : Images AFM obtenues pour des échantillons de PET traités en surface présentant des flux d'oxygène (en  $cm^3.m^{-2}.atm^{-1}.jour^{-1}$ ) de : (a) 0,48, (b) 1,5 et (c) 7,8 <sup>120</sup>

D'autres études ont consisté à faire varier le ratio précurseur/ $O_2$  et à observer l'effet sur la composition chimique du dépôt. <sup>127-132</sup> En effet, l'ajout d'oxygène dans le plasma va permettre d'augmenter le pourcentage d'oxygène, et diminuer ceux de carbone et d'hydrogène, donnant ainsi lieu à des dépôts se rapprochant de l'oxyde de silicium stoechiométrique  $SiO_2$ .

Suivant la quantité d'oxygène introduite, on aura soit des dépôts de type  $\text{SiO}_x\text{C}_2\text{H}_w$ , soit des dépôts de type  $\text{SiO}_x$ . Ceci peut être démontré par spectroscopie infrarouge IR comme on peut l'observer sur la Figure I - 32. Les bandes caractéristiques du groupement  $-\text{CH}_3$  (bande de déformation à  $1260\text{ cm}^{-1}$  et bandes d'élongation symétrique et non symétrique à  $2900\text{ cm}^{-1}$  et  $2960\text{ cm}^{-1}$ ) voient leurs intensités diminuer quand la concentration en oxygène augmente alors que dans le même temps on voit apparaître des bandes correspondant aux liaisons  $\text{Si-OH}$  à  $930$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

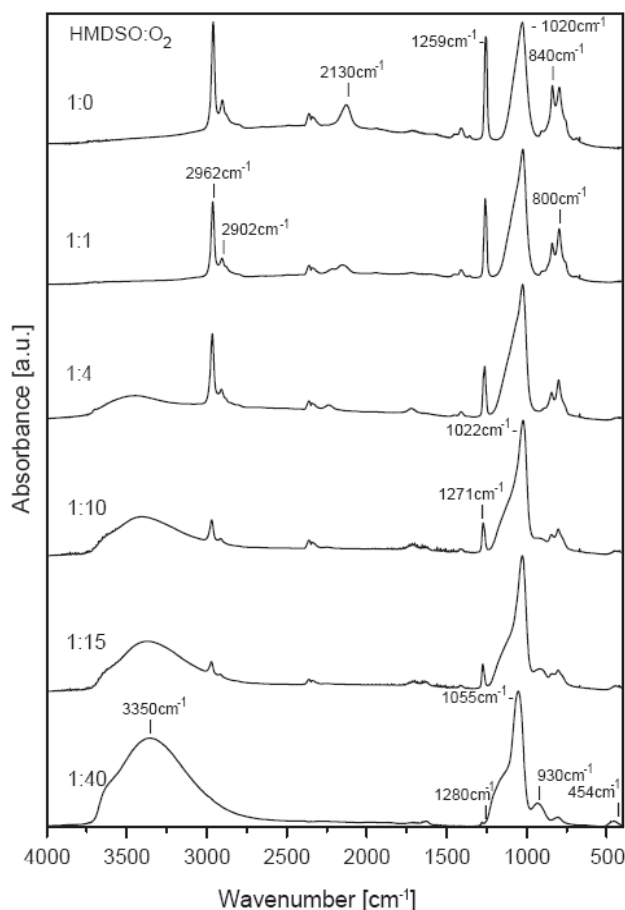


Figure I - 32 : Spectres IR de dépôts organosiliciés sur un support PET pour différents ratios HMDSO/ $\text{O}_2$  <sup>129</sup>

On peut également observer l'influence de l'introduction d'oxygène en procédant à une analyse de mouillabilité (Figure I - 33). Les valeurs d'angles de contact à l'eau sont directement corrélées à la nature hydrophile ou hydrophobe des fonctions présentes ; sur la Figure I - 33, on observe une valeur d'angle de mouillage plus faible lorsque le dépôt sur du poly(carbonate) a été fait en présence d'oxygène, ce qui laisse supposer qu'on a plus de groupements polaires.

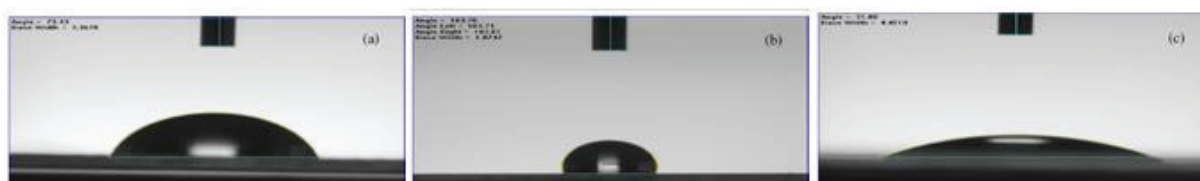


Figure I - 33 : Photographies des angles de contact à l'eau de (a) : PC seul, (b) : PC avec un dépôt fait à partir de TMS et (c) : PC avec un dépôt fait à partir d'un mélange TMS/ $\text{O}_2$  (ratio=0,67) <sup>130</sup>



La densité de la couche déposée est dépendante de la quantité d'oxygène introduite dans le plasma ; plus elle est élevée, plus les propriétés barrière seront bonnes.<sup>132</sup> Les propriétés de transport à l'oxygène et à la vapeur d'eau de dépôts de type  $\text{SiO}_x\text{C}_2\text{H}_w$  sont moins bonnes que celles des films  $\text{SiO}_x$ . Pour assurer aux matériaux des propriétés barrière optimales, il est donc préférable d'être en présence de couches « céramiques » très denses comme l'oxyde de silicium plutôt qu'en présence de dépôts siliciés organiques.

### III.C.3. Epaisseur de la couche déposée

L'épaisseur de la couche mince barrière déposée joue un rôle important dans les propriétés de transport des matériaux, comme Chatham<sup>45</sup> l'a rapporté dans sa revue. On observe dans un premier temps une diminution de la perméabilité quand l'épaisseur augmente. Ceci s'explique par le fait qu'il y a nucléation du dépôt et donc extension de la surface recouverte du substrat. L'épaisseur minimum critique est atteinte lorsque la perméabilité se stabilise. A partir d'une certaine épaisseur, on peut avoir des défauts qui affectent le dépôt et qui induisent alors une augmentation de la perméabilité. Pour des dépôts  $\text{SiO}_x$  effectués par plasma, Chatham a évalué une gamme d'épaisseur critique se situant entre 12 et 40 nm.

Felts<sup>133</sup> a également montré que l'augmentation de l'épaisseur de la couche  $\text{SiO}_x$  déposée sur un substrat poly(éthylène téréphtalate) PET améliore les propriétés jusqu'à une valeur que l'on peut qualifier de critique à partir de laquelle la perméabilité ré-augmente du fait d'une détérioration du revêtement. L'épaisseur de dépôt optimale doit être selon lui inférieure à 115 nm.

Leterrier<sup>121</sup> détermine une épaisseur optimum de  $\text{SiO}_x$  comprise entre 30 et 100 nm sur un substrat PET.

Wuu *et al.*<sup>134</sup> ont étudié l'effet de l'épaisseur de couches  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiN}_x$  sur les flux de vapeur d'eau et d'oxygène à travers du poly(carbonate) (Figure I - 34).

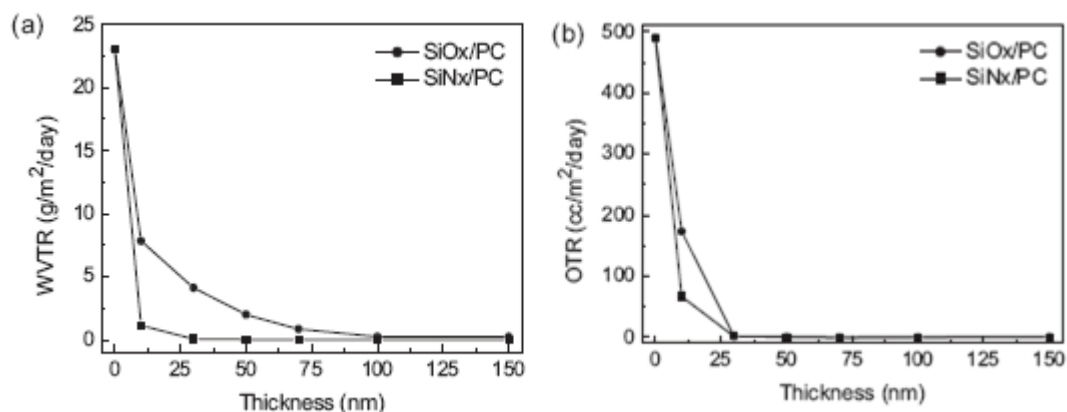


Figure I - 34 : (a) Flux de vapeur d'eau et (b) Flux d'oxygène en fonction de l'épaisseur du dépôt mesurés à travers du PC recouvert de  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiN}_x$ <sup>134</sup>



On peut voir que les flux diminuent jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle on ne voit plus d'amélioration des propriétés barrière. Les dépôts contenant de l'azote sont plus performants à des épaisseurs de dépôt faibles.

On rappelle que dans le cadre de notre travail, on cherche à allier la transparence à de bonnes propriétés barrière. Concernant les travaux de Wu *et al.*<sup>134</sup>, on peut noter qu'en augmentant l'épaisseur du dépôt de  $\text{SiO}_x$ , on a augmentation de la transmittance grâce à une diminution de l'indice de réfraction, contrairement aux couches de  $\text{SiN}_x$  qui présentaient de meilleures propriétés barrière (Figure I - 35). Il est donc important de prendre en compte cet aspect lorsque l'on recherche une association de fonctions.

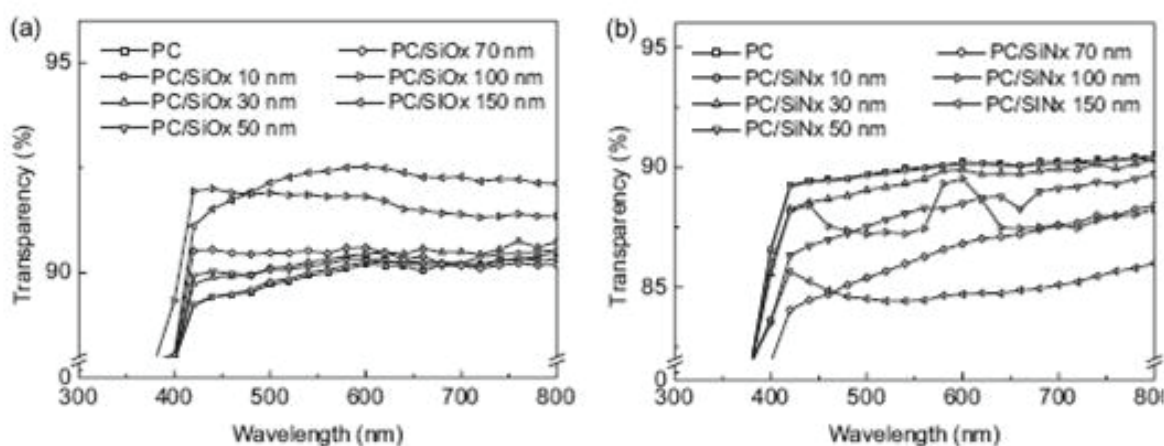


Figure I - 35 : Transmittance du substrat PC recouvert de (a)  $\text{SiO}_x$  et (b)  $\text{SiN}_x$ <sup>134</sup>

### III.C.4. Intérêt des empilements multicouches

Bien qu'apportant d'excellentes propriétés barrière, les dépôts  $\text{SiO}_x$  ont cependant un gros inconvénient : ils sont fragiles et cassants. On peut alors assister à la formation de craquelures lors de la manipulation du matériau (substrat+dépôt) ou lors de traitements thermiques (ce qui pourrait être le cas pour les contenants pharmaceutiques souples lors des étapes de remplissage puis de stérilisation), qui vont favoriser la diffusion de petites molécules.<sup>123</sup>

Pour pallier ces défauts, il est possible d'avoir recours au dépôt de structures multicouches  $\text{SiO}_x$  /  $\text{SiO}_x\text{C}_2\text{H}_w$  permettant d'associer de bonnes propriétés barrière avec une bonne tenue mécanique (dépôts plus flexibles et moins cassants).<sup>135</sup>

La modulation du ratio précurseur / oxygène est la voie la plus utilisée pour contrôler la quantité de carbone et d'hydrogène dans les dépôts organosiliciés.<sup>128</sup>

Walther *et al.*<sup>136</sup> ont étudié des revêtements multicouches sur des contenants en PC et en PET. Ces dépôts consistent à assembler une couche barrière d'oxyde  $\text{TiO}_x$  d'épaisseur comprise entre 10 et 50 nm à des couches  $\text{SiO}_x\text{C}_2\text{H}_w$  (200nm). Les matériaux revêtus présentent de très bonnes propriétés

barrière (diminution d'un facteur 370 de la perméabilité à l'oxygène pour un substrat en PC). Après passage en autoclave, les matériaux traités n'ont présenté ni craquelures, ni problèmes d'adhésion.

La publication de Körner *et al.*<sup>137</sup> concerne des traitements de surface du PP. Les auteurs ont observé que la présence d'une couche organique formée à partir d'HMDSO sur le substrat avant le dépôt d'une couche SiO<sub>x</sub> prévient la formation de fissures du revêtement et améliore la tenue au traitement thermique en autoclave. En effet, une couche d'oxyde seule perd quasiment toutes ses capacités barrière (le flux passe de 5 à 1040 cm<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup>). Les dépôts organiques utilisés seuls présentent pour leur part d'excellentes propriétés d'adhésion mais une perméabilité comparable au substrat non traité.

C'est pour combiner les propriétés mécaniques et les propriétés barrière qu'il est avantageux d'avoir recours à des dépôts barrière multicouches.

## Conclusions

Les polymères comme les polyoléfines ou le poly(éthylène téréphtalate) sont des matériaux très couramment utilisés dans de nombreux domaines, en particulier dans le domaine du conditionnement pour leur faible coût, leur transparence et leur facilité de mise en œuvre. Cependant, ils ne répondent pas à eux seuls aux problématiques barrière requises dans le domaine de l'emballage biomédical.

Ce chapitre bibliographique nous a permis dans un premier temps de rappeler les bases des mécanismes de transport dans les polymères, ainsi que les lois de transport simples utilisées pour décrire le comportement des systèmes biphasés ou multicouches. Ces lois considèrent la plupart du temps des comportements idéaux et peu de développements prennent également en compte les effets d'interface qui ont pourtant un rôle important pour les propriétés barrière.

Deux grandes voies d'intérêt d'optimisation des propriétés barrière consistent en l'association de composés inorganiques avec les matrices organiques, soit sous forme de l'introduction de renforts dans la matrice polymère, soit sous forme de dépôt de couches minces sur le substrat polymère.

La dispersion de charges de taille nanométrique peut améliorer différentes propriétés du matériau. Nous nous sommes focalisés sur différents types de charges : le ZnO qui est un excellent absorbeur de rayonnement ultraviolet et les LDH qui sont des éléments lamellaires présentant une vaste gamme de propriétés de par leur caractère modulable. La montmorillonite qui a été très largement étudiée dans la littérature et au laboratoire nous servira de comparaison dans la suite de ce travail. L'ajout de nanocharges peut par un effet de tortuosité ralentir le phénomène de diffusion et améliorer les propriétés barrière. On a vu qu'il est nécessaire pour améliorer la compatibilité entre les matrices organiques et les charges de procéder à des modifications de celles-ci. Ces traitements de surface sont fonction de la charge ainsi que de la matrice dans laquelle les charges seront dispersées.

En ce qui concerne les traitements de surface des polymères, nous nous sommes intéressés à des dépôts organosiliciés préparés par PECVD ; ces dépôts présentent en plus de leur excellent effet barrière une transparence nécessaire pour le conditionnement pharmaceutique. Différents facteurs comme l'épaisseur, la composition, l'homogénéité, sont à prendre en compte pour optimiser les

dépôts et conserver des effets barrière sous différentes sollicitations (mécanique, thermique). Ainsi les associations de couches de composition différente semblent présenter un intérêt tout particulier.

## Références bibliographiques

- 1 Stannett, V. The transport of gases in synthetic polymeric membranes - An historic perspective. *Journal of Membrane Science* **3**, 97-115 (1978).
- 2 Graham, T. On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **156**, 399-439 (1866).
- 3 Crank, J. & Park, G. S. *Diffusion in Polymers*. (Academic Press, 1968).
- 4 Klopffer, M. H. & Flaconnèche, B. Transport properties of gases in polymers : bibliographic review. *Oil and Gas Science and Technology - Rev.IFP* **56**, 223-244 (2001).
- 5 Cohen, M. H. & Turnbull, D. Molecular Transport in Liquids and Glasses. *The Journal of Chemical Physics* **31**, 1164-1169 (1959).
- 6 Kumins, C. A. & Kwei, T. K. in *Diffusion in Polymers* (eds J. Crank & G.S. Park) Ch. 4, 107-140 (Academic Press, 1968).
- 7 Vrentas, J. S., Duda, J. L. & Ling, H. C. Free-volume theories for self-diffusion in polymer-solvent systems. I. Conceptual differences in theories. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **23**, 275-288 (1985).
- 8 Vrentas, J. S., Duda, J. L., Ling, H. C. & Hou, A. C. Free-volume theories for self-diffusion in polymer-solvent systems. II. Predictive capabilities. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **23**, 289-304 (1985).
- 9 Fick, A. Ueber Diffusion. *Annalen der Physik* **170**, 59-86 (1855).
- 10 Gouanvé, F. *Comportement à l'eau d'un composite à matrice polyester insaturé renforcé par des fibres de lin*, Université de Rouen, (2005).
- 11 Paul, D. R. & Koros, W. J. Effect of partially immobilizing sorption on permeability and the diffusion time lag. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **14**, 675-685 (1976).
- 12 Petropoulos, J. H. Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **8**, 1797-1801 (1970).
- 13 Flory, P. J. *Polymer Chemistry*. (Cornell University Press, 1953).
- 14 Naylor, T. V. in *Comprehensive Polymer Science* Vol. 2 (eds C. Booth & C. Price) 643-668 (Pergamon Press, 1989).
- 15 Sobolev, I., Meyer, J. A., Stannett, V. & Szwarc, M. Permeation, Diffusion, and Solubility of Methyl Bromide and Isobutene in Polyethylene. *Industrial & Engineering Chemistry* **49**, 441-444 (1957).
- 16 Barrie, J. A. in *Diffusion in Polymers* (eds J. Crank & G.S. Park) Ch. 8, 259-313 (Academic Press, 1968).
- 17 Jonquière, A. & Fane, A. Modified BET models for modeling water vapor sorption in hydrophilic glassy polymers and systems deviating strongly from ideality. *Journal of Applied Polymer Science* **67**, 1415-1430 (1998).
- 18 Debeaufort, F., Voilley, A. & Meares, P. Water vapor permeability and diffusivity through methylcellulose edible films. *Journal of Membrane Science* **91**, 125-133 (1994).
- 19 Guggenheim, E. A. *Applications of statistical mechanics*. (Clarendon Press, 1966).
- 20 Anderson, R. B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation. *Journal of the American Chemical Society* **68**, 686-691 (1946).
- 21 Boer, J. H. *The dynamical character of adsorption*. (Clarendon Press, 1953).
- 22 Timmermann, E. O. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **220**, 235-260 (2003).
- 23 D'Aniello, C., Guadagno, L., Gorrasi, G. & Vittoria, V. Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene. *Polymer* **41**, 2515-2519 (2000).
- 24 Michaels, A. S. & Bixler, H. J. Solubility of gases in polyethylene. *Journal of Polymer Science* **50**, 393-412 (1961).
- 25 Michaels, A. S. & Bixler, H. J. Flow of gases through polyethylene. *Journal of Polymer Science* **50**, 413-439 (1961).

- 26 Peterlin, A. Dependence of diffusive transport on morphology of crystalline polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **11**, 57-87 (1975).
- 27 Hedenqvist, M. & Gedde, U. W. Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. *Progress in Polymer Science* **21**, 299-333 (1996).
- 28 Picard, E. *Etude et modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites à charges lamellaires*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2007).
- 29 Bueche, F. Segmental Mobility of Polymers Near Their Glass Temperature. *The Journal of Chemical Physics* **21**, 1850-1855 (1953).
- 30 Ivanova, E. & Karsheva, M. Ethanol vapours adsorption on natural clinoptilolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* **42**, 391-398 (2007).
- 31 Barrer, R. M. & Petropoulos, J. H. Diffusion in heterogeneous media: lattices of parallelepipeds in a continuous phase. *British Journal of Applied Physics* **12**, 691 (1961).
- 32 Barrer, R. M. in *Diffusion in Polymers* (eds J. Crank & G.S. Park) Ch. 6, 165-217 (Academic Press, 1968).
- 33 Nielsen, L. E. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1**, 929-942 (1967).
- 34 Maxwell, J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Vol. 1 (Clarendon Press, 1873).
- 35 Dal Pont, K. *Nanocomposites à matrice élastomère à base de charges lamellaires synthétiques alpha-ZrP: Influence de la modification des charges sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2011).
- 36 Waché, R. *Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles : Propriétés barrière des nanocomposites obtenus*, Université de Bretagne Occidentale, (2004).
- 37 Picard, E., Vermogen, A., Gérard, J. F. & Espuche, E. Influence of the compatibilizer polarity and molar mass on the morphology and the gas barrier properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **46**, 2593-2604 (2008).
- 38 Alexandre, B., Colasse, L., Langevin, D., Médéric, P., Aubry, T., Chappey, C. & Marais, S. Transport Mechanisms of Small Molecules through Polyamide 12/Montmorillonite Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry B* **114**, 8827-8837 (2010).
- 39 Mastromatteo, M. & Del Nobile, M. A. A simple model to predict the oxygen transport properties of multilayer films. *Journal of Food Engineering* **102**, 170-176 (2011).
- 40 Del Nobile, M. A., Buonocore, G. G., Dainelli, D. & Nicolais, L. A New Approach to Predict the Water-transport Properties of Multilayer Films Intended for Food-packaging Applications. *Journal of Food Science* **69**, 85-90 (2004).
- 41 Huang, C.-H., Wu, J.-S. & Huang, C.-C. Predicting the permeability and tensile behavior of high density polyethylene/tie/polyamide 6 three-layer films. *Polymer International* **53**, 2099-2106 (2004).
- 42 Huang, C.-H., Wu, J.-S. & Huang, C.-C. Predicting the permeability and tensile behavior of multilayer films from the properties of the individual component layers. *Polymer Journal* **36**, 386-393 (2004).
- 43 Faisant, J. B., Aït-Kadi, A., Bousmina, M. & Deschênes, L. Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends. *Polymer* **39**, 533-545 (1998).
- 44 Inagaki, N., Tasaka, S. & Nakajima, T. Preparation of oxygen gas barrier polypropylene films by deposition of SiO<sub>x</sub> films plasma-polymerized from mixture of tetramethoxysilane and oxygen. *Journal of Applied Polymer Science* **78**, 2389-2397 (2000).
- 45 Chatham, H. Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates. *Surface and Coatings Technology* **78**, 1-9 (1996).
- 46 Graff, G. L., Williford, R. E. & Burrows, P. E. Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation. *Journal of Applied Physics* **96**, 1840-1849 (2004).
- 47 Väsko, K., Noller, K., Mikula, M., Amberg-Schwab, S. & Weber, U. Multilayer coatings for flexible high-barrier materials. *Central European Journal of Physics* **7**, 371-378 (2009).

- 48 Hedenqvist, M. S. & Johansson, K. S. Barrier properties of SiO<sub>x</sub>-coated polymers: multi-layer modelling and effects of mechanical folding. *Surface and Coatings Technology* **172**, 7-12 (2003).
- 49 Sabard, M., Gouanvé, F., Espuche, E., Fulchiron, R., Seytre, G., Fillot, L.-A. & Trouillet-Fonti, L. Influence of film processing conditions on the morphology of polyamide 6: Consequences on water and ethanol sorption properties. *Journal of Membrane Science* **415–416**, 670-680 (2012).
- 50 Gain, O., Espuche, E., Pollet, E., Alexandre, M. & Dubois, P. Gas barrier properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/clay nanocomposites: Influence of the morphology and polymer/clay interactions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **43**, 205-214 (2005).
- 51 Zeppa, C., Gouanvé, F. & Espuche, E. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: Thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science* **112**, 2044-2056 (2009).
- 52 Moezzi, A., McDonagh, A. M. & Cortie, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal* **185-186**, 1-22 (2012).
- 53 Ozgur, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S. J. & Morkoc, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* **98**, 041301-041103 (2005).
- 54 Klingshirn, C. ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem* **8**, 782-803 (2007).
- 55 Okada, A. & Usuki, A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **291**, 1449-1476 (2006).
- 56 Lonkar, S. P. & Singh, R. P. Isothermal crystallization and melting behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. *Thermochimica Acta* **491**, 63-70 (2009).
- 57 Cavani, F., Trifiro, F. & Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* **11**, 173-301 (1991).
- 58 Leroux, F. & Besse, J.-P. Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. *Chemistry of Materials* **13**, 3507-3515 (2001).
- 59 Ciardelli, F., Coiai, S., Passaglia, E., Pucci, A. & Ruggeri, G. Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials. *Polymer International* **57**, 805-836 (2008).
- 60 Coiai, S., Scatto, M., Conzatti, L., Azzurri, F., Andreotti, L., Salmini, E., Stagnaro, P., Zanolin, A., Cicogna, F. & Passaglia, E. Optimization of organo-layered double hydroxide dispersion in LDPE-based nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies* **22**, 2285-2294 (2011).
- 61 Galimberti, M. in *Advanced Elastomers - Technology, Properties and Applications* (ed Anna Boczkowska) Ch. 4, (2012).
- 62 Alexandre, M. & Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **28**, 1-63 (2000).
- 63 Seo, J., Jeon, G., Jang, E. S., Bahadar Khan, S. & Han, H. Preparation and properties of poly(propylene carbonate) and nanosized ZnO composite films for packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science* **122**, 1101-1108 (2011).
- 64 Paul, D. R. & Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **49**, 3187-3204 (2008).
- 65 Taratula, O., Galoppini, E., Wang, D., Chu, D., Zhang, Z., Chen, H., Saraf, G. & Lu, Y. Binding Studies of Molecular Linkers to ZnO and MgZnO Nanotip Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 6506-6515 (2006).
- 66 Song, R., Liu, Y. & He, L. Synthesis and characterization of mercaptoacetic acid-modified ZnO nanoparticles. *Solid State Sciences* **10**, 1563-1567 (2008).
- 67 Gao, W., Zhou, B., Liu, Y., Ma, X., Liu, Y., Wang, Z. & Zhu, Y. The influence of surface modification on the structure and properties of a zinc oxide-filled poly(ethylene terephthalate). *Polymer International* **62**, 432-438 (2013).



- 68 Chandrasekaran, P., Viruthagiri, G. & Srinivasan, N. The effect of various capping agents on the surface modifications of sol-gel synthesised ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **540**, 89-93 (2012).
- 69 Chen, X., Li, M., Zhu, Y., Zhou, B., Zhao, X., Gao, X., Ma, Y., Wang, L. & Wang, Z. Surface and interface study of ZnO nanoparticles modified by octadecanol phosphate. *Surface and Interface Analysis* **42**, 123-128 (2010).
- 70 Zhang, L., Zhong, M. & Ge, H. Surface modification of zinc oxide nanorods for potential applications in organic materials. *Applied Surface Science* **258**, 1551-1554 (2011).
- 71 Abdolmaleki, A., Mallakpour, S. & Borandeh, S. Preparation, characterization and surface morphology of novel optically active poly(ester-amide)/functionalized ZnO bionanocomposites via ultrasonication assisted process. *Applied Surface Science* **257**, 6725-6733 (2011).
- 72 Abdolmaleki, A., Mallakpour, S. & Borandeh, S. The use of novel biodegradable, optically active and nanostructured poly(amide-ester-imide) as a polymer matrix for preparation of modified ZnO based bionanocomposites. *Materials Research Bulletin* **47**, 1123-1129 (2012).
- 73 Bressy, C., Ngo, V. G., Ziarelli, F. & Margailan, A. New Insights into the Adsorption of 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate on Hydroxylated ZnO Nanopowders. *Langmuir* **28**, 3290-3297 (2011).
- 74 Sun, Y., Gu, A., Liang, G. & Yuan, L. Preparation and properties of transparent zinc oxide/silicone nanocomposites for the packaging of high-power light-emitting diodes. *Journal of Applied Polymer Science* **121**, 2018-2028 (2011).
- 75 Zhang, J., Gao, G., Zhang, M., Zhang, D., Wang, C., Zhao, D. & Liu, F. ZnO/PS core-shell hybrid microspheres prepared with miniemulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science* **301**, 78-84 (2006).
- 76 Guo, Z., Wei, S., Shedd, B., Scaffaro, R., Pereira, T. & Hahn, H. T. Particle surface engineering effect on the mechanical, optical and photoluminescent properties of ZnO/vinyl-ester resin nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 806-813 (2007).
- 77 Kim, D., Jeon, K., Lee, Y., Seo, J., Seo, K., Han, H. & Khan, S. Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite films based on surface modified ZnO. *Progress in Organic Coatings* **74**, 435-442 (2012).
- 78 Kotecha, M., Veeman, W., Rohe, B. & Tausch, M. NMR investigations of silane-coated nano-sized ZnO particles. *Microporous and Mesoporous Materials* **95**, 66-75 (2006).
- 79 Hong, R. Y., Chen, L. L., Li, J. H., Li, H. Z., Zheng, Y. & Ding, J. Preparation and application of polystyrene-grafted ZnO nanoparticles. *Polymers for Advanced Technologies* **18**, 901-909 (2007).
- 80 Mallakpour, S. & Zeraatpisheh, F. The nanocomposites of zinc oxide/L-amino acid-based chiral poly(ester-imide) via an ultrasonic route: Synthesis, characterization, and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science* **126**, 1416-1424 (2012).
- 81 He, J., Shao, W., Zhang, L., Deng, C. & Li, C. Crystallization behavior and UV-protection property of PET-ZnO nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **114**, 1303-1311 (2009).
- 82 Li, S.-C. & Li, Y.-N. Mechanical and antibacterial properties of modified nano-ZnO/high-density polyethylene composite films with a low doped content of nano-ZnO. *Journal of Applied Polymer Science* **116**, 2965-2969 (2010).
- 83 Wu, Y. L., Tok, A. I. Y., Boey, F. Y. C., Zeng, X. T. & Zhang, X. H. Surface modification of ZnO nanocrystals. *Applied Surface Science* **253**, 5473-5479 (2007).
- 84 Kijkobchai, P. & Wacharawichanant, S. in *TiChE International Conference 2011* (Hatyai, Songkhla, Thailand, 2011).
- 85 Ma, C.-C. M., Chen, Y.-J. & Kuan, H.-C. Polystyrene nanocomposite materials—Preparation, mechanical, electrical and thermal properties, and morphology. *Journal of Applied Polymer Science* **100**, 508-515 (2006).

- 86 Allen, C. G., Baker, D. J., Albin, J. M., Oertli, H. E., Gillaspie, D. T., Olson, D. C., Furtak, T. E. & Collins, R. T. Surface Modification of ZnO Using Triethoxysilane-Based Molecules. *Langmuir* **24**, 13393-13398 (2008).
- 87 Costa, F. R., Leuteritz, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Haußler, L. & Heinrich, G. Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. *Applied Clay Science* **38**, 153-164 (2008).
- 88 Muksing, N., Magaraphan, R., Coiai, S. & Passaglia, E. Effect of surfactant alkyl chain length on the dispersion, and thermal and dynamic mechanical properties of LDPE/organo-LDH composites. *EXPRESS Polymer Letters* **5**, 428-448 (2011).
- 89 Miyata, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals* **31**, 305-311 (1983).
- 90 Newman, S. P. & Jones, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New Journal of Chemistry* **22**, 105-115 (1998).
- 91 Wang, D.-Y., Costa, F. R., Vyalikh, A., Leuteritz, A., Scheler, U., Jehnichen, D., Wagenknecht, U., Häußler, L. & Heinrich, G. One-Step Synthesis of Organic LDH and Its Comparison with Regeneration and Anion Exchange Method. *Chemistry of Materials* **21**, 4490-4497 (2009).
- 92 Miyata, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay Minerals* **28**, 50-56 (1980).
- 93 Coiai, S., Passaglia, E., Hermann, A., Augier, S., Pratelli, D. & Streller, R. C. The influence of the compatibilizer on the morphology and thermal properties of polypropylene-layered double hydroxide composites. *Polymer Composites* **31**, 744-754 (2010).
- 94 Huang, C. K., Chen, S. W. & Wei, W. C. J. Processing and property improvement of polymeric composites with added ZnO nanoparticles through microinjection molding. *Journal of Applied Polymer Science* **102**, 6009-6016 (2006).
- 95 Tang, J., Wang, Y., Liu, H. & Belfiore, L. A. Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization. *Polymer* **45**, 2081-2091 (2004).
- 96 Agrawal, M., Gupta, S., Zafeiropoulos, N. E., Oertel, U., Häßler, R. & Stamm, M. Nano-Level Mixing of ZnO into Poly(methyl methacrylate). *Macromolecular Chemistry and Physics* **211**, 1925-1932 (2010).
- 97 Tang, E., Liu, H., Sun, L., Zheng, E. & Cheng, G. Fabrication of zinc oxide/poly(styrene) grafted nanocomposite latex and its dispersion. *European Polymer Journal* **43**, 4210-4218 (2007).
- 98 Lin, O. H., Akil, H. M. & Mahmud, S. Effect of particle morphology on the properties of polypropylene/nanometric zinc oxide (PP/NanoZnO) composites. *Advanced composites letters* **18**, 77-83 (2009).
- 99 Hess, S., Demir, M. M., Yakutkin, V., Balushev, S. & Wegner, G. Investigation of Oxygen Permeation through Composites of PMMA and Surface-Modified ZnO Nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 394-401 (2009).
- 100 Lepot, N., Van Bael, M. K., Van den Rul, H., D'Haen, J., Peeters, R., Franco, D. & Mullens, J. Influence of incorporation of ZnO nanoparticles and biaxial orientation on mechanical and oxygen barrier properties of polypropylene films for food packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science* **120**, 1616-1623 (2011).
- 101 Elen, K., Murariu, M., Peeters, R., Dubois, P., Mullens, J., Hardy, A. & Van Bael, M. K. Towards high-performance biopackaging: barrier and mechanical properties of dual-action polycaprolactone/zinc oxide nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies* **23**, 1422-1428 (2012).
- 102 Ammala, A., Hill, A. J., Meakin, P., Pas, S. J. & Turney, T. W. Degradation Studies of Polyolefins Incorporating Transparent Nanoparticulate Zinc Oxide UV Stabilizers. *Journal of Nanoparticle Research* **4**, 167-174 (2002).
- 103 Kruenat, J., Tongpool, R., Panyathanmaporn, T. & Kongrat, P. Optical and mechanical properties of polypropylene modified by metal oxides. *Surface and Interface Analysis* **36**, 1044-1047 (2004).

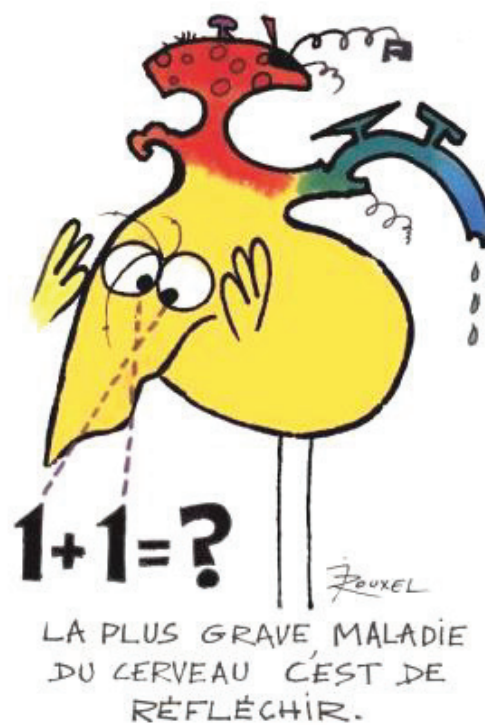


- 104 Zhao, H. & Li, R. K. Y. A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites. *Polymer* **47**, 3207-3217 (2006).
- 105 Zhang, L., Li, F., Chen, Y. & Wang, X. Synthesis of transparent ZnO/PMMA nanocomposite films through free-radical copolymerization of asymmetric zinc methacrylate acetate and in-situ thermal decomposition. *Journal of Luminescence* **131**, 1701-1706 (2011).
- 106 Tu, Y., Zhou, L., Jin, Y. Z., Gao, C., Ye, Z. Z., Yang, Y. F. & Wang, Q. L. Transparent and flexible thin films of ZnO-polystyrene nanocomposite for UV-shielding applications. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 1594-1599 (2010).
- 107 Lonkar, S. P., Therias, S., Leroux, F., Gardette, J. L. & Singh, R. P. Influence of reactive compatibilization on the structure and properties of PP/LDH nanocomposites. *Polymer International* **60**, 1688-1696 (2011).
- 108 Lonkar, S. P., Morlat-Therias, S., Caperaa, N., Leroux, F., Gardette, J. L. & Singh, R. P. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. *Polymer* **50**, 1505-1515 (2009).
- 109 Lee, W. D., Im, S. S., Lim, H.-M. & Kim, K.-J. Preparation and properties of layered double hydroxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by direct melt compounding. *Polymer* **47**, 1364-1371 (2006).
- 110 Ding, P. & Qu, B. Structure, thermal stability, and photocrosslinking characterization of HDPE/LDH nanocomposites synthesized by melt-intercalation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **44**, 3165-3172 (2006).
- 111 Ding, P. & Qu, B. Synthesis of exfoliated PP/LDH nanocomposites via melt-intercalation: Structure, thermal properties, and photo-oxidative behavior in comparison with PP/MMT nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* **46**, 1153-1159 (2006).
- 112 Chen, W. & Qu, B. LLDPE/ZnAl LDH-exfoliated nanocomposites: effects of nanolayers on thermal and mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry* **14**, 1705-1710 (2004).
- 113 Chiang, M.-F. & Wu, T.-M. Preparation and characterization of melt processed poly(l-lactide)/layered double hydroxide nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* **43**, 2789-2794 (2012).
- 114 Bugatti, V., Costantino, U., Gorrasi, G., Nocchetti, M., Tammara, L. & Vittoria, V. Nano-hybrids incorporation into poly( $\beta$ -caprolactone) for multifunctional applications: Mechanical and barrier properties. *European Polymer Journal* **46**, 418-427 (2010).
- 115 Picard, E., Gérard, J. F. & Espuche, E. Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity. *Journal of Membrane Science* **313**, 284-295 (2008).
- 116 Masclaux, C., Gouanvé, F. & Espuche, E. Experimental and modelling studies of transport in starch nanocomposite films as affected by relative humidity. *Journal of Membrane Science* **363**, 221-231 (2010).
- 117 Alexander, M. R., Short, R. D., Jones, F. R., Stollenwerk, M., Zabold, J. & Michaeli, W. An X-ray photoelectron spectroscopic investigation into the chemical structure of deposits formed from hexamethyldisiloxane/ oxygen plasmas. *Journal of Materials Science* **31**, 1879-1885 (1996).
- 118 Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J. & Leprince, P. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **61**, 2-30 (2006).
- 119 Lange, J. & Wyser, Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review. *Packaging Technology and Science* **16**, 149-158 (2003).
- 120 Erlat, A. G., Spontak, R. J., Clarke, R. P., Robinson, T. C., Haaland, P. D., Tropsha, Y., Harvey, N. G. & Vogler, E. A. SiO<sub>x</sub> Gas Barrier Coatings on Polymer Substrates: Morphology and Gas Transport Considerations. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 6047-6055 (1999).
- 121 Leterrier, Y. Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers. *Progress in Materials Science* **48**, 1-55 (2003).

- 122 Tropsha, Y. G. & Harvey, N. G. Activated Rate Theory Treatment of Oxygen and Water Transport through Silicon Oxide/Poly(ethylene terephthalate) Composite Barrier Structures. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 2259-2266 (1997).
- 123 Czeremuszkin, G., Latrèche, M., Wertheimer, M. R. & da Silva Sobrinho, A. S. Ultrathin Silicon-Compound Barrier Coatings for Polymeric Packaging Materials: An Industrial Perspective. *Plasmas and Polymers* **6**, 107-120 (2001).
- 124 Dumont, P., Tornare, G., Leterrier, Y. & Manson, J. A. E. Intrinsic, thermal and hygroscopic residual stresses in thin gas-barrier films on polymer substrates. *Thin Solid Films* **515**, 7437-7441 (2007).
- 125 Benmalek, M. & Dunlop, H. M. Inorganic coatings on polymers. *Surface and Coatings Technology* **76-77, Part 2**, 821-826 (1995).
- 126 Moosheimer, U. & Bichler, C. Plasma pretreatment of polymer films as a key issue for high barrier food packagings. *Surface and Coatings Technology* **116-119**, 812-819 (1999).
- 127 Hegemann, D., Vohrer, U., Oehr, C. & Riedel, R. Deposition of SiO<sub>x</sub> films from O<sub>2</sub>/HMDSO plasmas. *Surface and Coatings Technology* **116-119**, 1033-1036 (1999).
- 128 Lamendola, R., d'Agostino, R. & Fracassi, F. Thin film deposition from hexamethyldisiloxane fed glow discharges. *Plasmas and Polymers* **2**, 147-164 (1997).
- 129 Walker, M., Meermann, F., Schneider, J., Bazzoun, K., Feichtinger, J., Schulz, A., Krämer, J. & Schumacher, U. Investigations of plasma polymerized barrier films on polymeric materials. *Surface and Coatings Technology* **200**, 947-952 (2005).
- 130 Wu, C.-Y., Chen, W.-C. & Liu, D.-S. Surface modification layer deposition on flexible substrates by plasma-enhanced chemical vapour deposition using tetramethylsilane-oxygen gas mixture. *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 225305-225312 (2008).
- 131 Deilmann, M., Grabowski, M., Theiß, S., Bibinov, N. & Awakowicz, P. Permeation mechanisms of pulsed microwave plasma deposited silicon oxide films for food packaging applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 135207-135213 (2008).
- 132 Agres, L., Segui, Y., Delsol, R. & Raynaud, P. Oxygen barrier efficiency of hexamethyldisiloxane/oxygen plasma-deposited coating. *Journal of Applied Polymer Science* **61**, 2015-2022 (1996).
- 133 Felts, J. in *Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, 34th Annual Technical Conference*. 99-104.
- 134 Wu, D. S., Chen, T. N., Wu, C. C., Chiang, C. C., Chen, Y. P., Horng, R. H. & Juang, F. S. Transparent Barrier Coatings for Flexible Organic Light-Emitting Diode Applications. *Chemical Vapor Deposition* **12**, 220-224 (2006).
- 135 Patelli, A., Vezzù, S., Zottarel, L., Menin, E., Sada, C., Martucci, A. & Costacurta, S. SiO<sub>x</sub>-Based Multilayer Barrier Coatings Produced by a Single PECVD Process. *Plasma Processes and Polymers* **6**, S665-S670 (2009).
- 136 Walther, M., Heming, M. & Spallek, M. Multilayer barrier coating system produced by plasma-impulse chemical vapor deposition (PICVD). *Surface and Coatings Technology* **80**, 200-202 (1996).
- 137 Körner, L., Sonnenfeld, A., Heuberger, R., Waller, J. H., Leterrier, Y., Manson, J. A. E. & von Rohr, P. R. Oxygen permeation, mechanical and structural properties of multilayer diffusion barrier coatings on polypropylene. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 115301-115311 (2010).



## Chapitre II : Présentation et caractérisation des matériaux polymères références





## Sommaire

Introduction .....	68
I. Caractérisation des films polymères utilisés pour les contenants souples .....	69
I.A. Caractérisation initiale des matériaux références .....	69
I.A.1. Composition - Structure .....	69
I.A.2. Stabilité thermique.....	70
I.A.3. Propriétés de transport .....	71
I.A.4. Propriétés mécaniques.....	72
I.B. Influence du traitement thermique simulant le traitement de stérilisation sur les propriétés de transport des matériaux références.....	73
I.C. Matériaux pour les contenants souples : conclusions .....	75
II. Etude des polymères initialement choisis comme matrices références possibles pour les contenants rigides	76
II.A. Caractérisation initiale des films et des plaques réalisés à partir des matériaux références .....	76
II.A.1. Poly(propylène) PP .....	76
II.A.2. Copolyester CPE .....	81
II.A.3. Copolymère Cyclo-Oléfine COC.....	89
II.A.4. Bilan comparatif .....	93
II.B. Influence du traitement thermique simulant le traitement de stérilisation sur les différents matériaux références .....	94
II.B.1. Poly(propylène) .....	94
II.B.2. Copolyester.....	95
II.B.3. Copolymère Cyclo-Oléfine .....	98
II.C. Matériaux pour les contenants rigides : conclusions .....	99
Références bibliographiques.....	100

## Introduction

Le projet POLYBIO dans lequel s'inscrit ce travail a pour objectif de développer des contenants pharmaceutiques ayant des propriétés barrière optimisées, le but final étant de pouvoir s'affranchir de l'introduction de conservateurs dans les médicaments. Par ailleurs, il est nécessaire pour les applications finales d'avoir des matériaux transparents.

On rappelle que ce projet concerne deux types de contenants, à savoir des contenants souples (poches de perfusion) et des contenants rigides (seringues). Les seringues étant mises en œuvre par injection, il est nécessaire d'utiliser des matériaux compatibles avec ce procédé. Nous avons travaillé avec différents matériaux pour chaque type de conditionnement.

Ainsi pour les contenants souples, nous avons étudié trois types de films multicouches fabriqués industriellement, qui sont les matériaux de base pour la réalisation des poches :

- M312 de la société Sealed Air
- Tekniflex de chez Tekni-Plex
- APP218 de la société Polycine GmbH

En ce qui concerne les matériaux rigides, les 3 polymères initialement choisis sont :

- un Poly(propylène) fourni par la société Borealis
- un Copolyester de la société Eastar
- un Copolymère Cyclo-Oléfine de la société Zeon

Les grades choisis sont compatibles avec des applications biomédicales.

Ces matériaux ont été caractérisés sous la forme de granulés mais aussi sous forme de films minces d'épaisseurs comprises entre 50 et 200µm réalisés sous presse au laboratoire ainsi que sous forme de plaques d'1 mm d'épaisseur réalisées par injection par nos partenaires industriels Plastibell et Union Plastic. Les résultats présentés dans ce mémoire seront ceux obtenus pour les films minces et les plaques injectées car ce sont les formes d'intérêt pour cette étude. En effet, selon le procédé de mise en œuvre, il est parfois possible de distinguer des différences de morphologie et de propriétés fonctionnelles pour certains matériaux.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de l'ensemble des matériaux références, du point de vue de la morphologie, de la tenue thermique et des propriétés barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Les différents protocoles et méthodes d'analyse sont détaillés dans la partie Annexes afin de ne pas alourdir le chapitre. Seules les informations essentielles à la compréhension seront rappelées dans le chapitre. Pour les contenants souples, nous avons ajouté une caractérisation mécanique car les sollicitations mécaniques peuvent être importantes lors du remplissage des poches par exemple. Celles-ci pourraient être critiques sur les propriétés barrière des films multicouches, ce qui n'est pas le cas sur les contenants rigides.

Nous avons également mené une étude sur l'influence d'un traitement thermique simulant l'étape de stérilisation imposée aux matériaux utilisés pour le conditionnement pharmaceutique par la Pharmacopée. La stérilisation se fait soit par irradiation par rayons  $\gamma$ , soit par traitement thermique en autoclave à 121°C pendant 20 minutes. Le traitement thermique d'un polymère peut modifier ses caractéristiques et propriétés, c'est pourquoi nous avons voulu également simuler le traitement de stérilisation sur les matériaux références.

## I. Caractérisation des films polymères utilisés pour les contenants souples

Les différents matériaux étudiés pour la fabrication de contenants souples sont des films multicouches de provenance industrielle pour lesquels nous n'avons que peu d'information sur la composition exacte. Tous les films sont utilisables dans le domaine médical et peuvent être stérilisés à 121°C.

### I.A. Caractérisation initiale des matériaux références

#### I.A.1. Composition - Structure

Le film M312 Nexcel™ de la société Sealed Air est, selon les données fournisseur, composé des 5 couches suivantes : PP-Liant-PE-Liant-PET. La nature des liants n'est pas précisée.

L'épaisseur totale donnée est en moyenne de 190µm, répartie de la manière suivante :

- PP : 13-23 µm
- PE : 113-143 µm
- PET : 14-22 µm.

La composition du film Tekniflex est la suivante : PP – TPE – EVOH – TPE. La nature exacte de l'élastomère TPE n'est pas précisée. Il en va de même pour les proportions de chaque polymère au sein du film dont l'épaisseur totale est de 180 µm.

Le film multicouches APP218 de la société Polycine GmbH est constitué de 3 couches :

- Polyoléfine, TPE copolymère
- Polyoléfine, Styrène bloc copolymère
- PP, Styrène bloc copolymère.

Les données du fournisseur indiquent une épaisseur de 190µm plus ou moins 20µm.

Nous avons observé les différents films par microscopie électronique à balayage MEB afin de déterminer les épaisseurs de chaque couche. Il n'a pas été possible de différencier les couches du film APP218 qui présente peu de contraste du fait de la composition très proche de chaque couche. Différentes préparations d'échantillons ont été nécessaires pour pouvoir visualiser les couches des films M312 et Tekniflex (Figure II - 1).

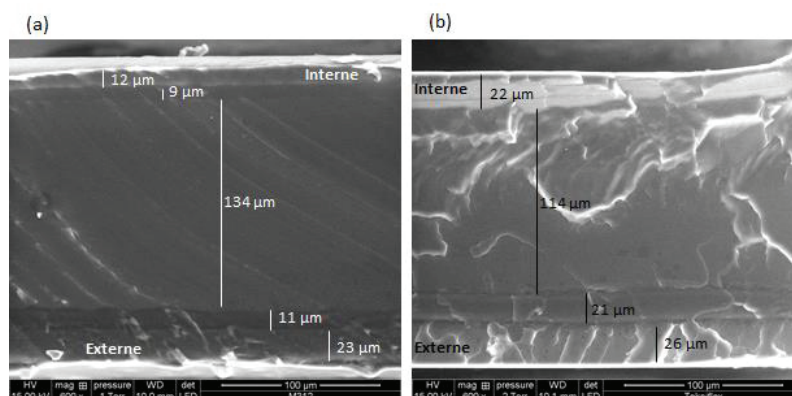


Figure II - 1 : Observation MEB des films (a) M312 et (b) Tekniflex



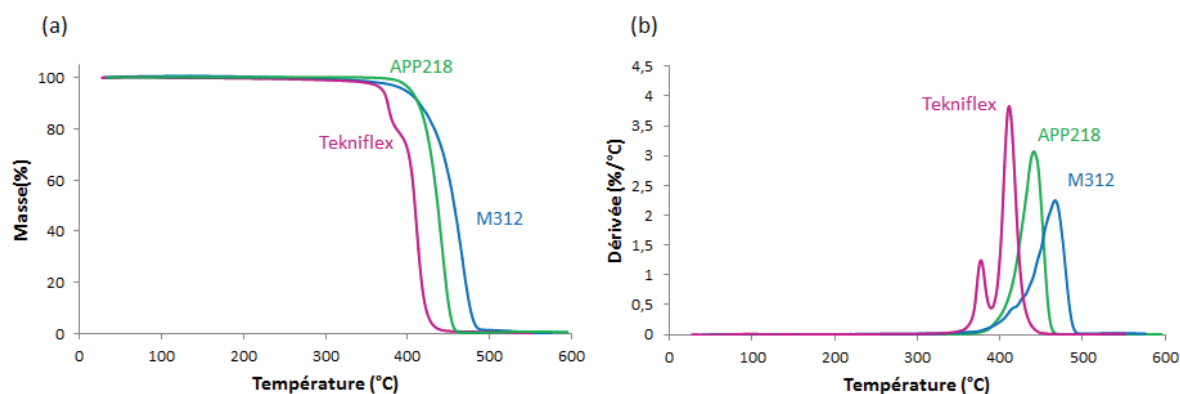
**Tableau II - 1 : Epaisseurs de chaque couche constituant les films multicouches M312 et Tekniflex selon les observations MEB**

<b>M312</b>	PP	Liant	PE	Liant	PET	Total
e (μm)	12	9	134	11	23	189
<b>Tekniflex</b>	PP	TPE	EVOH	TPE		Total
e (μm)	22	114	21	26		183

Les épaisseurs de chaque couche sont mesurables pour les films M312 et Tekniflex (Figure II - 1 et Tableau II - 1), et pour chaque échantillon, les épaisseurs globales sont conformes aux données du fournisseur à plus ou moins 10 μm.

### I.A.2. Stabilité thermique

La Figure II - 2 présente la courbe de perte de masse des trois films multicouches et la dérivée en fonction de la température sous atmosphère inerte.



**Figure II - 2 : (a) Comportement thermique des films multicouches et (b) Dérivées des courbes ATG (ATG sous Hélium, 10°C.min<sup>-1</sup>)**

La première observation que l'on peut faire est que le film M312 est le film présentant la plus haute valeur de  $T_{max}$ , la température au maximum du pic de la dérivée de la masse en fonction de la température.

Les graphes montrent que les différentes couches du film M312 ont des températures de dégradation proches, puisqu'on n'observe qu'une unique perte de masse. La température de dégradation correspondant à 5% de perte de masse  $T_{5\%}$  est de 394°C.

Le thermogramme du Tekniflex présente deux dégradations. La première dégradation correspondant à une perte de masse d'environ 20% pourrait correspondre à l'EVOH, <sup>1</sup> mais il est possible que d'autres composés se dégradent dans la même gamme de température. La température de dégradation correspondant à 5% de perte de masse est de 370°C.

On observe une seule perte de masse en ATG pour le film APP218 avec  $T_{5\%}$  égale à 405°C. Le film étant composé principalement de polyoléfines, il semble normal de ne pas pouvoir différencier les dégradations de chacune des couches.

### I.A.3. Propriétés de transport

Du fait de la structure multicouches et de diffusion possible dans la tranche des matériaux en mode sorption, les études de transport se sont limitées au mode perméation.

Les films polymères ont été placés comme indiqué en Figure II - 3 afin de refléter l'utilisation des poches de perfusion en conditions réelles.

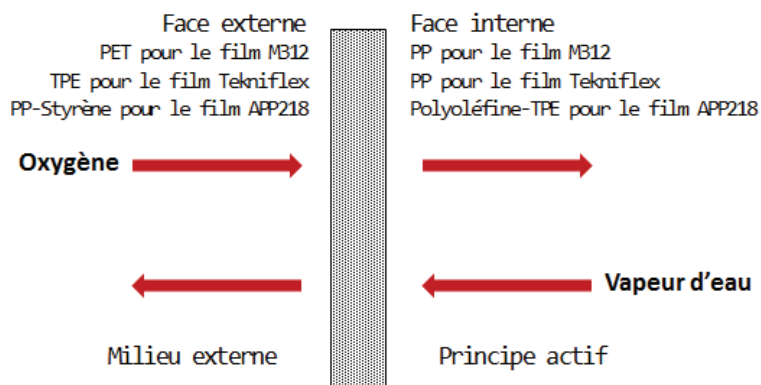


Figure II - 3 : Positionnement des échantillons par rapport aux flux des molécules diffusantes pour les mesures de propriétés de transport

Nous avons étudié la perméabilité à la vapeur d'eau à différentes activités avec un perméamètre Permatran (Figure II - 4).

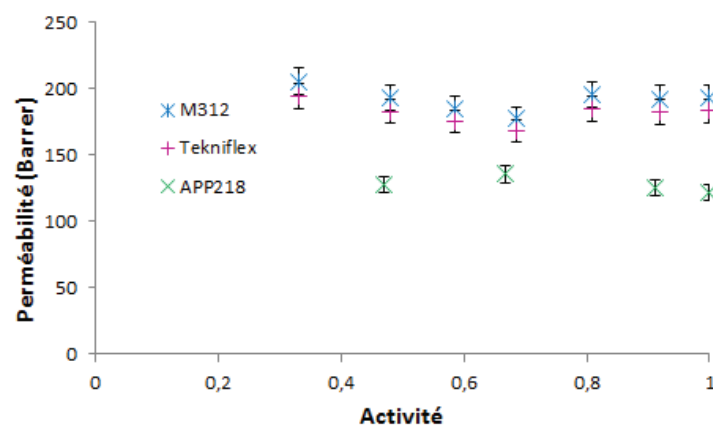


Figure II - 4 : Evolution de la perméabilité des films multicouches à la vapeur d'eau (25°C) en fonction de l'activité

On constate pour les trois matériaux que quelle que soit l'humidité relative, la perméabilité reste constante.

Les films M312 et Tekniflex présentent des valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau plus élevées que le film APP218, probablement du fait de la présence d'une couche polaire dans leur composition (PET pour le M312, EVOH pour le film Tekniflex). La nature des liants pourrait également jouer un rôle, néanmoins il est difficile d'en discuter car ces derniers ne sont pas connus.

La perméabilité à l'oxygène a également été mesurée à l'état anhydre (Figure II - 5).

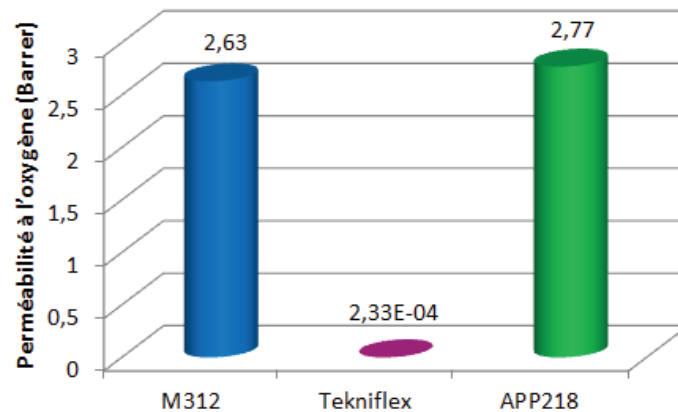


Figure II - 5 : Perméabilité à l'oxygène des films multicouches

Les valeurs observées pour les films M312 et APP218 sont assez élevées, et loin de celles qu'on est susceptible de rencontrer dans le domaine de l'emballage pour une conservation optimale du produit conditionné.

Le coefficient de perméabilité à l'oxygène mesuré pour le film Tekniflex à l'état anhydre est de  $2,3 \cdot 10^{-4}$  Barrer. Il est largement plus faible que ceux des deux autres matériaux. Ceci peut être expliqué par la présence de la couche EVOH qui est une excellente barrière à l'oxygène.

#### I.A.4. Propriétés mécaniques

Nous avons procédé à une étude des propriétés mécaniques car des sollicitations mécaniques sont susceptibles de se produire lors des étapes de conditionnement des contenants souples.

La Figure II - 6 représente le comportement en traction des différents matériaux multicouches (vitesse de traverse  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

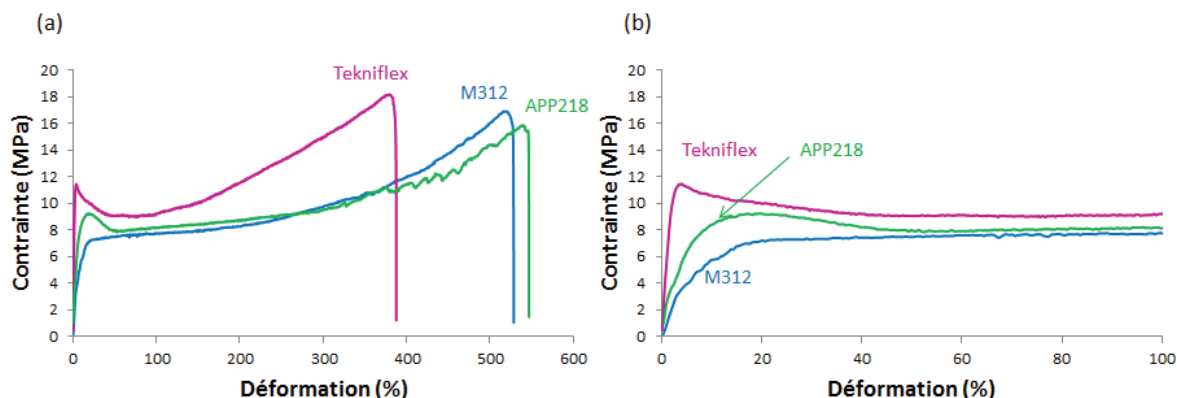


Figure II - 6 : (a) Comportement en traction des films multicouches et (b) Zoom sur la zone de déformation 0-100% (vitesse de traverse 50 mm.min<sup>-1</sup>)

Le Tableau II - 2 présente les caractéristiques principales des films déterminées à partir de moyennes effectuées sur 5 échantillons sollicités en traction à 50 mm.min<sup>-1</sup>.

Tableau II - 2 : Caractéristiques mécaniques en traction des films multicouches

	Module de Young (MPa)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Déformation au seuil d'écoulement (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
<b>M312</b>	110 +/- 3	7 +/- 0,2	20 +/- 2	16 +/- 1	490 +/- 35
<b>Tekniflex</b>	555 +/- 1	11 +/- 0,9	4 +/- 0,3	15 +/- 3	330 +/- 55
<b>APP218</b>	260 +/- 2	9 +/- 0,5	18 +/- 2	15 +/- 1	530 +/- 17

On constate que le module de Young du film Tekniflex est largement supérieur à celui des deux autres matériaux. Ce matériau présente par ailleurs la contrainte au seuil d'écoulement la plus élevée et les déformations au seuil d'écoulement et à la rupture les plus faibles. Après rupture de l'échantillon, le film s'enroule sur lui-même, contrairement au film M312. Le film APP218 est assez comparable au film M312, si ce n'est un module de Young plus élevé.

### I.B. Influence du traitement thermique simulant le traitement de stérilisation sur les propriétés de transport des matériaux références

Les différents films multicouches qui ont été étudiés sont destinés à la fabrication de poches de perfusion. Comme indiqué au début de ce chapitre, nous avons voulu simuler le traitement de stérilisation imposé aux contenants pharmaceutiques pour étudier les éventuelles évolutions de propriétés que ce traitement était susceptible de produire. Les films ont donc subi un traitement thermique à l'étuve. La montée en température de 30°C à 121°C a été faite en 20 min. Nous avons ensuite procédé à un palier isotherme pendant 20 minutes, et enfin les échantillons ont été refroidis à l'air à température ambiante.

Les matériaux ayant subi le traitement thermique seront notés de la manière suivante : "Film TT", par opposition aux matériaux initiaux notés "Film NTT".

Tous les films restent transparents après traitement thermique.

Pour le film M312, le recuit à 121°C n'entraîne pas de changement de la perméabilité à la vapeur d'eau (Figure II - 7).

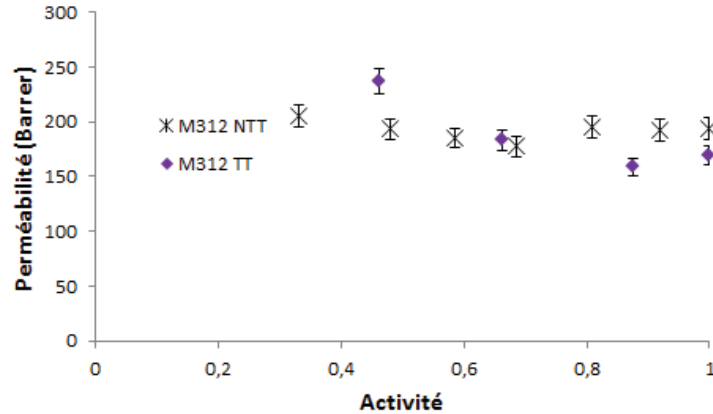


Figure II - 7 : Perméabilité à la vapeur d'eau (25°C) du film M312 avant et après traitement thermique

La perméabilité à l'oxygène mesurée au perméamètre à remontée de pression augmente légèrement après passage à l'étuve : elle passe de 2,63 à 3,12 Barrer (moyenne effectuée sur trois échantillons).

Comme pour le film M312, on constate dans le cas du Tekniflex que la perméabilité diminue légèrement après traitement thermique (Figure II - 8).

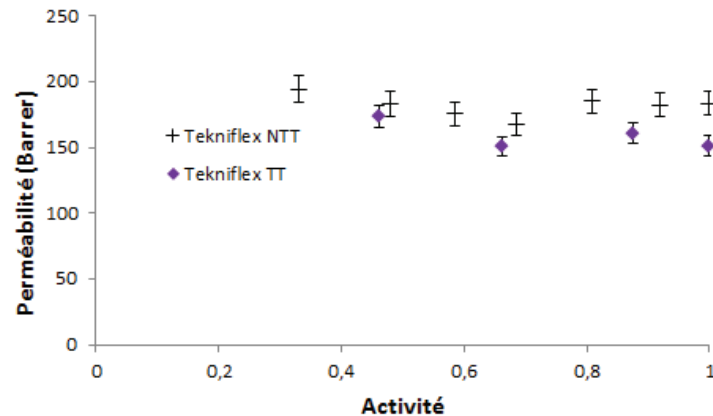


Figure II - 8 : Perméabilité à la vapeur d'eau (25°C) du film Tekniflex avant et après traitement thermique

La perméabilité à l'oxygène diminue légèrement après traitement thermique : elle passe de  $1,51 \cdot 10^{-4}$  à  $1,10 \cdot 10^{-4}$  Barrer.

La perméabilité à la vapeur d'eau du film APP218 ne change pas après passage à l'étuve (Figure II - 9). Il en va de même pour la perméabilité à l'oxygène (2,43 Barrer au lieu de 2,77 Barrer avant traitement thermique).

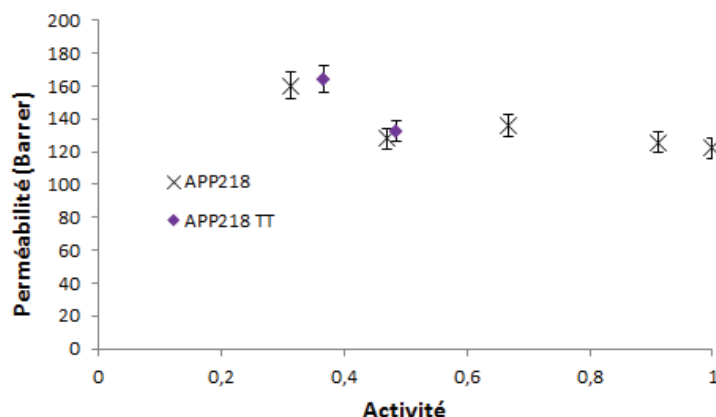


Figure II - 9 : Perméabilité à la vapeur d'eau (25°C) du film APP218 avant et après traitement thermique

### I.C. Matériaux pour les contenants souples : conclusions

Les différents matériaux multicouches pressentis pour l'élaboration des contenants souples ont été caractérisés en termes de propriétés fonctionnelles (transport, mécaniques) et de tenue thermique. Les différents résultats de propriétés de transport ont été présentés en termes de perméabilité, néanmoins, pour l'application visée, ce sont surtout les flux de molécules de pénétrant ( $O_2$  et  $H_2O$ ) qui vont nous intéresser.

La Figure II - 10 permet de comparer les flux obtenus pour les trois films multicouches références, ainsi que pour un film de poly(chlorure de vinyle) plastifié utilisé pour l'élaboration de poches de perfusion.

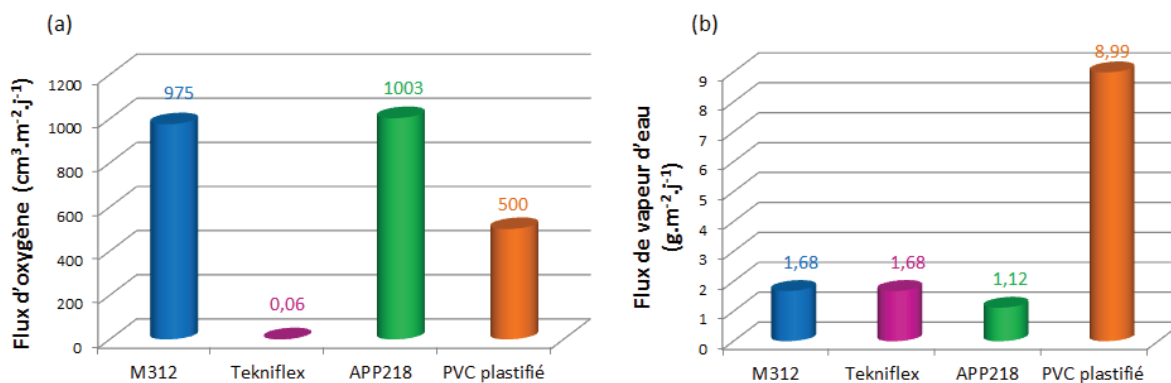


Figure II - 10 : Comparaison des (a) Flux d'oxygène (état anhydre) et (b) Flux de vapeur d'eau (activité égale à 1) des films polymères références et d'un film de PVC plastifié

Le film Tekniflex est celui qui présente les meilleures propriétés barrière à l'oxygène de par la présence de la couche EVOH, cependant sa grande rigidité n'en fait pas un matériau facile à utiliser pour la fabrication de poches de perfusion. C'est pourquoi il a été écarté pour la suite de l'étude.

Les films APP218 et M312 sont des matériaux présentant des propriétés de transport similaires du fait de leur composition qui est principalement à base de polyoléfines. Le film M312 est toutefois plus souple que le film APP218, et présente une couche PET à sa surface qui pourrait s'avérer intéressante pour des traitements de surface ultérieurs. On peut également constater que les flux de

vapeur d'eau observés pour les multicouches envisagés sont plus faibles que pour le PVC plastifié, indiquant que l'amélioration des propriétés barrière se fera donc surtout vis-à-vis de l'oxygène.

Ainsi, le Chapitre III de ce manuscrit consistera en l'étude de l'influence de dépôts plasma sur les propriétés de transport des films M312. Nous nous attacherons également dans ce nouveau chapitre à voir si les traitements de surface et les performances qu'ils apportent sont transposables au film multicouches APP218.

## **II. Etude des polymères initialement choisis comme matrices références possibles pour les contenants rigides**

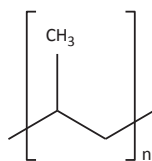
### **II.A. Caractérisation initiale des films et des plaques réalisés à partir des matériaux références**

Les trois polymères objets de cette étude appartiennent à la famille des poly(propylènes), copolyesters et copolymères cyclo-oléfines.

Afin de procéder aux différentes caractérisations, nous avons préparé au laboratoire des films minces (épaisseurs comprises entre 50 et 200 microns). Ces échantillons sont obtenus par fusion-compression sous une pression de 50 bars à 230°C pour le PP. Pour le copolymère cyclo-oléfine, la pression a été fixée à 50 bars et la température à 280°C. La température de mise en œuvre pour le copolyester est de 280°C, avec une pression de 10 bars. Le temps de compression est de 2min pour chacune des matrices. Les différents échantillons sont ensuite refroidis à température ambiante. Des plaques injectées d'1 mm d'épaisseur nous ont été fournies par nos partenaires industriels pour le PP et le copolyester.

#### **II.A.1. Poly(propylène) PP**

Le poly(propylène) PP, dont la formule développée est présentée en Figure II - 11 est un polymère thermoplastique semi-cristallin de grande diffusion.



**Figure II - 11 : Formule développée du poly(propylène)**

Le PP a été choisi comme référence puisqu'il est déjà utilisé dans certaines applications liées au domaine biomédical du fait de sa transparence et de ses propriétés barrière à l'eau.

Avant de présenter les résultats obtenus sur ce polymère, nous allons faire quelques rappels sur les spécificités thermiques et morphologiques du PP.

Le motif de répétition possède un carbone asymétrique, ce qui permet plusieurs possibilités d'arrangements dans l'espace pour les différents substituants du carbone asymétrique. La tacticité du PP est déterminée par la position du groupement méthyle par rapport au plan formé par le squelette hydrocarboné :

- Si tous les groupements méthyle sont du même côté du plan, le PP est dit isotactique
- Si les groupements sont situés alternativement de part et d'autre du plan, le polymère est syndiotactique
- Si les groupes sont répartis aléatoirement, on parle de PP atactique.

Seuls les polymères syndiotactiques et isotactiques sont susceptibles de cristalliser puisque la configuration atactique n'entraîne pas la régularité nécessaire à la formation de parties cristallines. La quasi-totalité des grades poly(propylène) industriels est isotactique.

Le poly(propylène) peut cristalliser sous trois formes correspondant aux divers assemblages possibles des différents types d'hélice. La forme cristalline  $\alpha$  est la phase cristalline principale du poly(propylène). Elle est de type monoclinique. Sa température de fusion est comprise entre 160 et 175°C.

La phase  $\alpha$  a une structure lamellaire, dont les lamelles ont une épaisseur d'une centaine d'angströms environ. Cette structure est majoritairement présente dans le PP cristallisé à partir de l'état fondu ou de solutions diluées.

Il existe deux autres phases, appelées  $\beta$  et  $\gamma$  pouvant être obtenues dans des conditions spécifiques de mise en œuvre ou par ajout d'agents nucléants comme les sels de calcium, de baryum ou encore la  $\gamma$ -quinacridone.<sup>2</sup> La phase  $\beta$  est moins stable et moins compacte que la phase  $\alpha$  ; elle présente une structure cristalline hexagonale. Sa température de fusion se situe entre 145 et 160°C.

La  $T_g$  du PP se situe aux environs de -10°C.

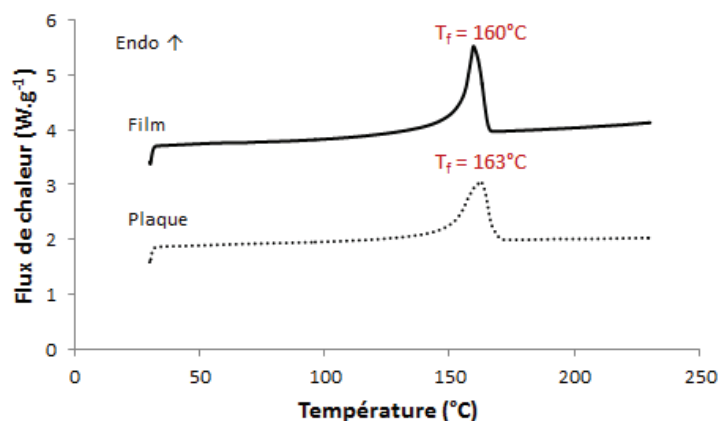
Du fait de sa structure non polaire, le PP est une polyoléfine ayant de bonnes propriétés barrière à l'eau, mais qui est perméable aux gaz tels que l'O<sub>2</sub>.<sup>3</sup>

Pour l'ensemble de ce travail, nous avons utilisé un PP commercial fourni sous la référence Bormed™ HD850MO par la société Borealis. Les données du fournisseur indiquent qu'il s'agit d'un homopolymère dont le grade permet les applications médicales. Il est très stable et transparent. La masse volumique donnée est de 0,91 g.cm<sup>-3</sup>.

La caractérisation du film mince de PP par analyse calorimétrique différentielle DSC (Figure II - 12) révèle une température de fusion  $T_f$  égale à 160°C au maximum du pic.

En ce qui concerne les plaques de polymère, la température de fusion est légèrement plus haute, à savoir égale à 163°C.



Figure II - 12 : Thermogrammes DSC du PP (vitesse de chauffe : 10°C.min<sup>-1</sup>)

Nous avons pu calculer le taux de cristallinité des échantillons à partir de l'aire située sous le pic de fusion grâce à la relation suivante :

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty}} \times 100$$

Équation II - 1

Avec :

$\Delta H_{\text{fusion}}$  : Enthalpie de fusion du polymère

$\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty}$  : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin ; elle est égale à 207 J.g<sup>-1</sup> pour le PP. <sup>4</sup>

Le taux de cristallinité des films préparés par compression est d'environ 50%. Pour les plaques injectées, le taux de cristallinité est plus faible et égal à 42%.

La structure cristalline du PP a été étudiée par DRX avec une anode en Cuivre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ ). Le diffractogramme présenté en Figure II - 13 montre les raies de diffraction caractéristiques de la phase  $\alpha$  du PP pour le film mince ; néanmoins, pour la plaque d'1 mm, on constate un pic de diffraction à 16,11°, caractéristique de la phase cristalline  $\beta$  du poly(propylène). <sup>2</sup>

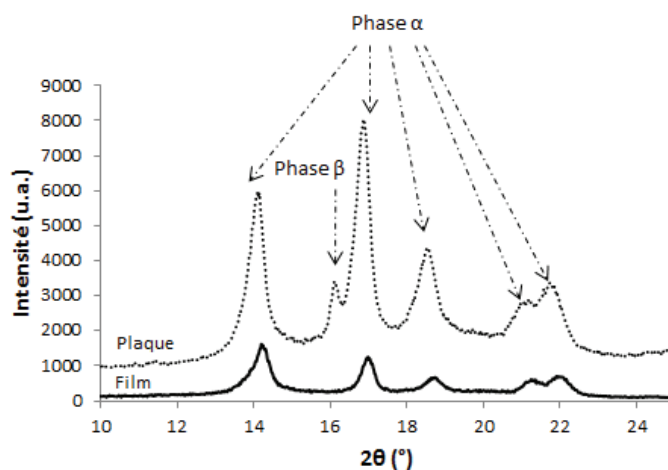


Figure II - 13 : Structure cristalline du PP observée en DRX

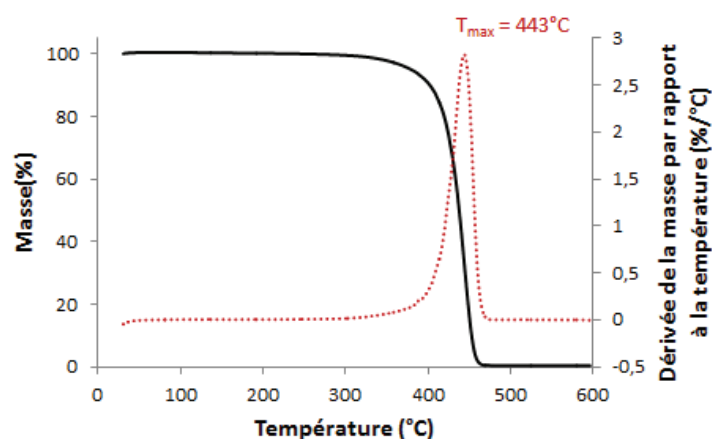
Les positions qui correspondent aux différents pics sont rapportées dans le Tableau II - 3.

**Tableau II - 3 : Tableau récapitulatif des positions des pics observés et les plans réticulaires associés**

	Phase $\alpha$					Phase $\beta$
<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	14,20	16,99	18,73	21,25	21,93	16,11
<b>Plans</b>	110	040	130	111	041 131 121	300

On observe donc une morphologie différente des échantillons selon le procédé de mise en œuvre. Toutefois, la phase cristalline  $\beta$  est présente en très faible proportion par rapport à la phase  $\alpha$  puisque nous ne l'avons pas détectée par DSC (sa température de fusion serait d'environ 145°C).

La Figure II - 14 présente la courbe de perte de masse du PP et la dérivée de perte de masse en fonction de la température pour une montée en température effectuée à 10°C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère inerte. Le matériau est complètement dégradé à 600°C. La température à 5% de dégradation  $T_{5\%}$  est de 380°C.



**Figure II - 14 : Comportement thermique du PP (ATG sous Hélium, 10°C.min<sup>-1</sup>)**

La sorption de vapeur d'eau à différentes activités a également été étudiée pour cette matrice avec une microbalance de sorption DVS adsorption. Comme attendu, les isothermes de sorption (Figure II - 15) montrent que le polymère sorbe très peu d'eau, même à une activité de 0,9 où le gain de masse n'est que de l'ordre de 0,04%. On est très proche de la limite de sensibilité de l'appareillage et nous n'avons pas pu faire de mesures à basse activité. Les quantités d'eau sorbées par les plaques et les films minces sont identiques. A haute activité, l'isotherme prend une forme convexe. La cinétique n'a pas pu être étudiée du fait des gammes d'épaisseurs des échantillons analysés et de la diffusion rapide de l'eau dans ce matériau.

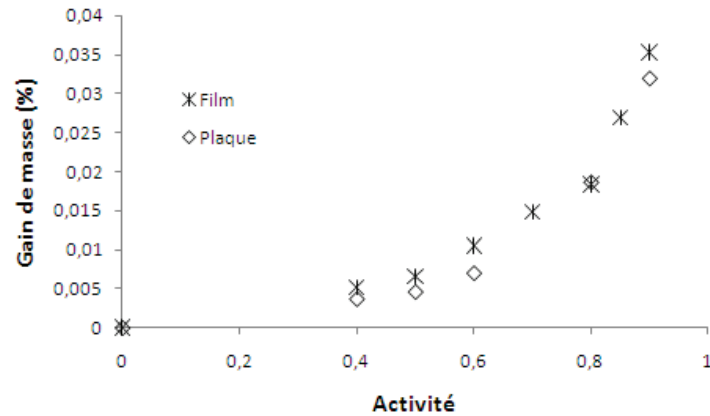


Figure II - 15 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau (25°C) du PP sous forme de film mince et de plaque d'1 mm

Le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau a été déterminé grâce au perméamètre Permatran à différentes activités. Les résultats (Figure II - 16) montrent que le matériau présente une perméabilité constante et faible égale à 23 Barrer.

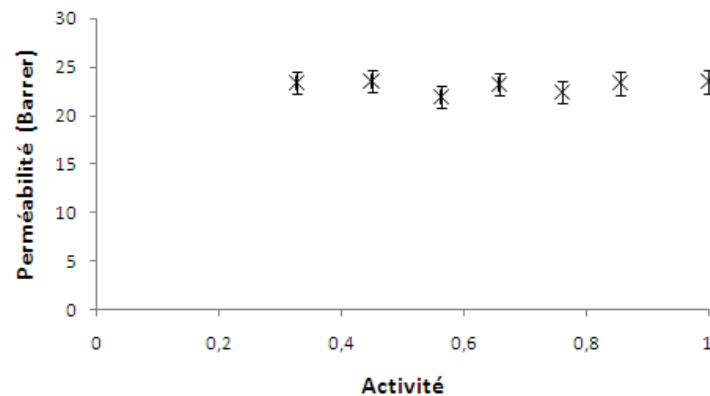


Figure II - 16 : Evolution de la perméabilité à la vapeur d'eau du film mince de PP (25°C) en fonction de l'activité

Les propriétés de transport d'oxygène de films minces de PP ont été mesurées par un perméamètre à remontée de pression. Le coefficient de perméabilité est de 0,88 Barrer. Nous avons effectué la mesure avec un perméamètre de type Ox-tran pour les plaques injectées et obtenu une valeur de coefficient de perméabilité égale à 0,88 Barrer.

Ainsi, la mise en œuvre du matériau joue un rôle sur la morphologie du polymère, avec en outre la cristallisation sous forme  $\beta$  du PP lorsqu'il est mis en œuvre par injection et un taux de cristallinité légèrement plus faible. Ces modifications ne sont toutefois pas suffisamment importantes pour conduire à des modifications significatives des propriétés de transport.

Le poly(propylène) est une très bonne barrière à l'eau, mais il est relativement perméable à l'oxygène. Les valeurs des coefficients de transport mesurées sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature.<sup>5-8</sup>

### II.A.2. Copolyester CPE

Le copolyester choisi pour cette étude fait partie de la famille du poly(éthylène téréphtalate) PET (Figure II - 17).

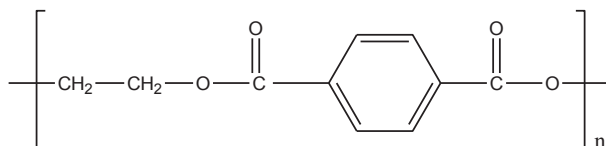


Figure II - 17 : Formule développée du PET

Les polyesters de type PET sont essentiellement connus pour la fabrication de bouteilles de grande consommation grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques et chimiques, ainsi qu'à leur bonne stabilité thermique, et excellente transparence associée à de bonnes propriétés barrière. Ils semblent donc intéressants pour l'application visée.

Pour notre étude, nous avons utilisé un copolyester nommé Eastar MN058 de masse volumique 1,33 g.cm<sup>-3</sup> fourni par la société Eastman.

Ne connaissant pas la composition exacte du copolyester, nous avons caractérisé la structure chimique de ce copolymère par RMN <sup>1</sup>H (Figure II - 18) et <sup>13</sup>C- DEPT (Figure II - 19). Le solvant utilisé est un mélange Acide Trifluoroacétique/Chloroforme deutéré (1/1).

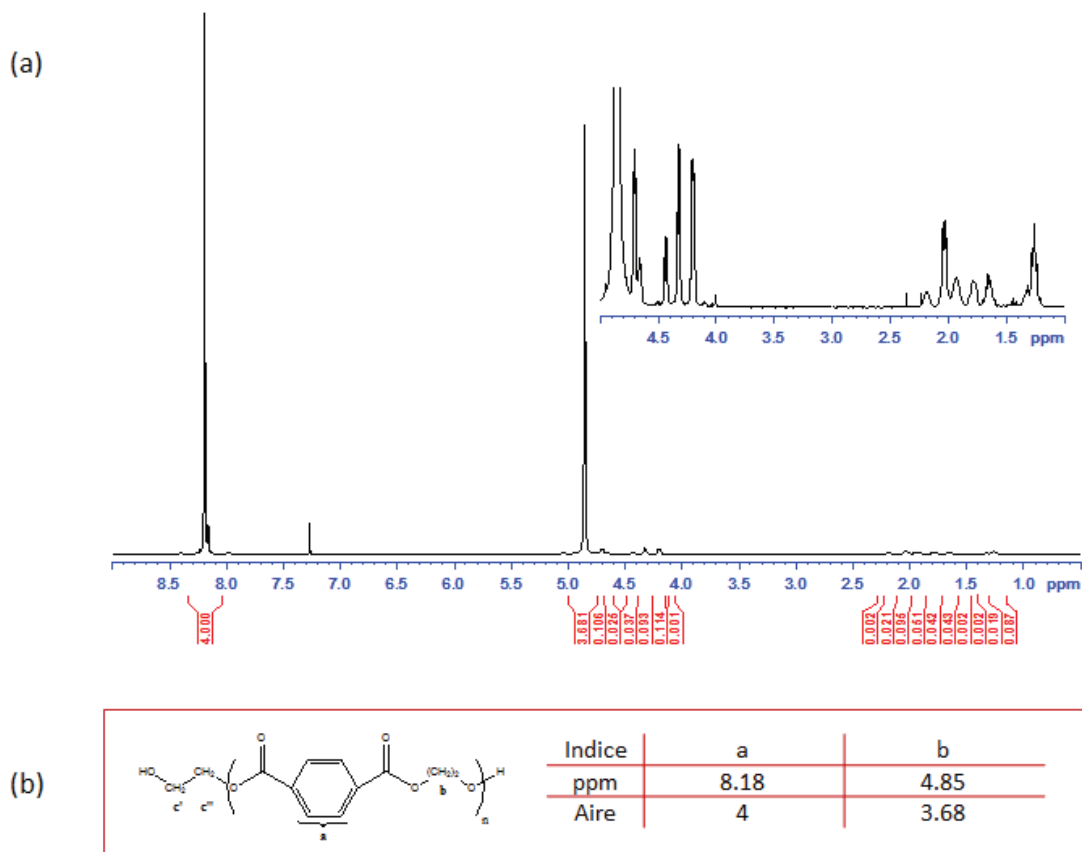


Figure II - 18 : (a) Spectre RMN <sup>1</sup>H (400MHz) du copolymère dans ATF/CDCl<sub>3</sub> (1v:1v) et (b) Structure et caractéristiques du PET en RMN <sup>1</sup>H

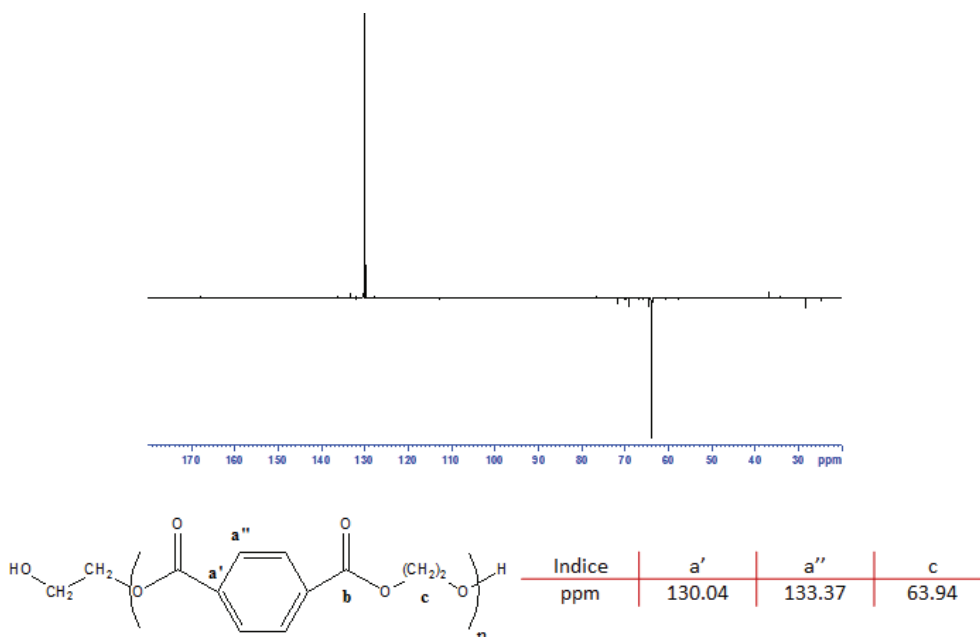


Figure II - 19 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (400MHz) du copolymère dans ATF/ $\text{CDCl}_3$  (1v:1v)

Les analyses RMN nous ont permis d'identifier majoritairement les signaux relatifs à la structure du PET suivants:

- Les cycles aromatiques (8,18 ppm ( $\text{CH}$ ,  $^1\text{H}$ ), 130,03 ppm ( $\text{CH}$ ,  $^{13}\text{C}$ )
- Les groupements d'éthylène principaux dans la chaîne PET (4,85 ppm ( $\text{CH}_2$ ,  $^1\text{H}$ ), 63,94 ppm ( $\text{CH}_2$ ,  $^{13}\text{C}$ )) ainsi que ceux hydroxylés, en terminaison de chaîne comme par exemple les  $\alpha$  et  $\beta$ -méthylène (4,20 et 4,66 ppm ( $\text{CH}_2$ ,  $^1\text{H}$ ))
- Le PET peut présenter des groupements diéthylène glycol (  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) dans sa structure révélés par la présence de  $\beta$ -méthylène correspondant (4,7 ppm, ( $\text{CH}_2$ ,  $^1\text{H}$ )).

Des signaux de plus faible intensité dans la zone 1,00-2,20 ppm en RMN  $^1\text{H}$  ainsi que des signaux en RMN  $^{13}\text{C}$  DEPT correspondant à des signaux  $\text{CH}_2$  à 71,85 et 63,92 ppm en position  $\alpha$  d'un atome d'oxygène, des signaux  $\text{CH}_2$  à 28,60 et 24,90 ppm et des signaux  $\text{CH}$  à 34,30 et 36,90 ppm attribuables probablement à la présence de motifs de type cyclohexanoate (Figure II - 20) sont également observés.

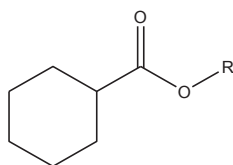


Figure II - 20 : Formule développée du motif cyclohexanoate

Toutefois la comparaison des aires correspondant à l'ensemble de ces derniers signaux comparativement aux aires des signaux caractéristiques du PET démontre une faible proportion de ces groupements de l'ordre de 9% molaire.

Les films et plaques réalisés sont transparents.

Les thermogrammes DSC des films et des plaques injectées ont la même allure.

On observe lors de la montée en température (Figure II - 21) un changement de  $c_p$  associé à la transition vitreuse vers 80°C, suivi d'un pic de cristallisation froide vers 150°C et d'un pic de fusion à 244°C. Les enthalpies des pics de cristallisation froide et de fusion sont identiques ( $\Delta H=38 \text{ J.g}^{-1}$ ) montrant que les matériaux sont amorphes (Équation II - 2).

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{\Delta H_{\text{fusion}} - \Delta H_{\text{cristallisation}}}{\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty}} \times 100$$

Équation II - 2

Avec :

$\Delta H_{\text{fusion}}$  : Enthalpie de fusion du polymère

$\Delta H_{\text{cristallisation}}$  : Enthalpie de cristallisation du polymère

$\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty}$  : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin ; elle est égale à  $125,4 \text{ J.g}^{-1}$ , qui est la valeur correspondant au PET. <sup>9</sup>

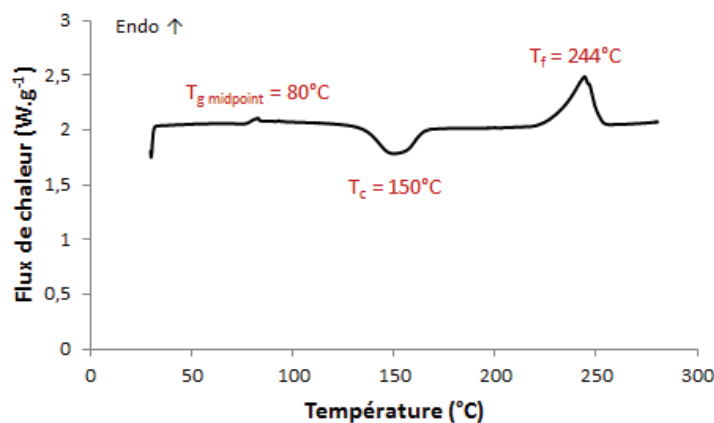


Figure II - 21 : Thermogramme DSC du CPE sous forme de film mince (vitesse de chauffe :  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ )

Les diffractogrammes DRX (Figure II - 22) confirment la structure amorphe du copolyester, quel que soit le mode de mise en œuvre utilisé. On ne détecte aucune raie de diffraction, seulement le halo amorphe.

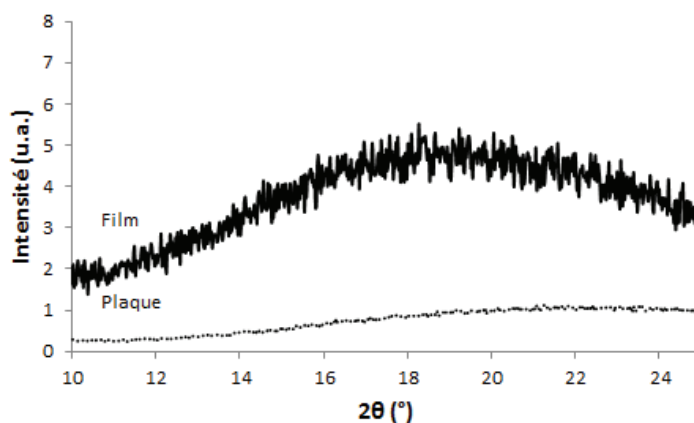


Figure II - 22 : Diffractogrammes présentant le halo amorphe du CPE ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ )

Une montée en température à  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  effectuée sous atmosphère inerte (Figure II - 23) montre que la température à 5% de dégradation est de  $396^{\circ}\text{C}$ . Par ailleurs, à  $600^{\circ}\text{C}$ , on observe la présence de 10% de résidus.

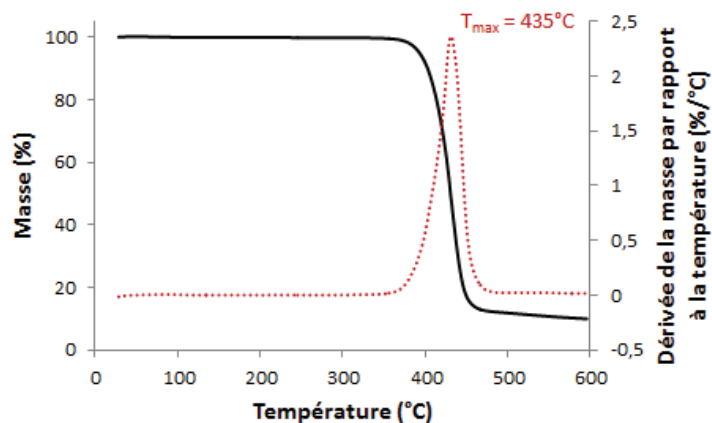


Figure II - 23 : Comportement thermique du CPE (ATG sous Hélium,  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ )

La morphologie du matériau n'étant pas modifiée selon le procédé de mise en œuvre, nous n'avons effectué les caractérisations fonctionnelles que sur les films minces.

Nous avons étudié la sorption de vapeur d'eau du CPE. L'isotherme obtenue est de type BET II (Figure II - 24) avec une partie concave à basse activité et une partie convexe à haute activité. La présence de sites polaires explique cette forme d'isotherme. Il est à noter que la convexité observée à partir d'une activité supérieure à 0,8 reste toutefois assez faible. Les quantités d'eau sorbées sont nettement supérieures à celles observées pour le PP, mais restent néanmoins assez faibles, de l'ordre de 1,3% à une activité de 0,9.

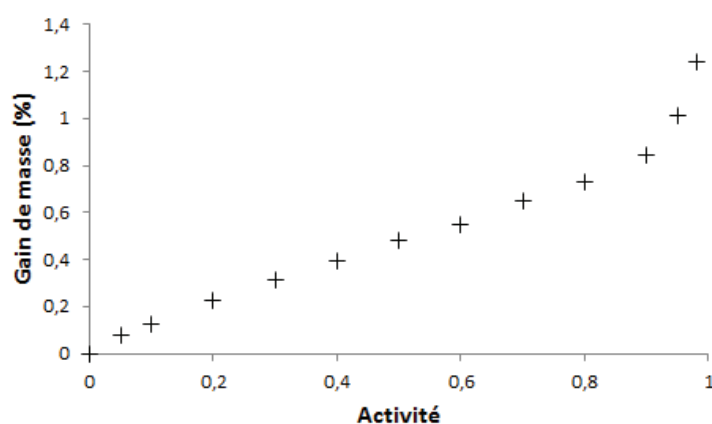


Figure II - 24 : Isotherme de sorption de vapeur d'eau ( $25^{\circ}\text{C}$ ) du CPE sous forme de film mince

Grâce au modèle de GAB présenté dans le chapitre bibliographique, nous avons modélisé l'isotherme de sorption du CPE.

On rappelle l'équation de GAB ci-dessous :

$$G(a_w) = \frac{a_m \cdot c_{GAB} \cdot k a_w}{(1 - k a_w)} \times \frac{1}{1 + (c_{GAB} - 1) \cdot k a_w}$$

**Équation II - 3**

Avec :

$G(a_w)$  : Gain de masse (g d'eau.g<sup>-1</sup> de polymère)

$a_m$  : Quantité de solvant nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'absorption qui est définie comme la monocouche dans cette approche

$a_w$  : Activité

$c_{GAB}$  : Constante de Guggenheim, décrit l'affinité des molécules d'eau pour la première couche d'eau sorbée

$k$  : Facteur correctif <1, relie les propriétés des molécules dans les multicouches aux propriétés des molécules à l'état liquide

Les valeurs des constantes du modèle conduisant à la meilleure adéquation entre courbe calculée et courbe expérimentale ont été déterminées grâce au logiciel Table Curve 2D.

Le Tableau II - 4 reporte les valeurs de constantes du modèle ainsi que la valeur du MRD pour le copolyester. Ce paramètre MRD indique l'adéquation entre les points expérimentaux et les points du modèle. On considère que le modèle est en adéquation avec les valeurs expérimentales lorsque la valeur du MRD est inférieure à 10%.

L'Équation II - 4 indique comment est calculée la valeur du MRD :

$$MRD = 100 \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|G_i(a_w) - G_{i \text{ théorique}}(a_w)|}{G_i(a_w)}$$

**Équation II - 4**

Avec :

$G_i(a_w)$  : Valeurs expérimentales

$G_{i \text{ théorique}}(a_w)$  : Valeurs prédites par le modèle

**Tableau II - 4 : Valeurs des paramètres de la modélisation de GAB pour le CPE**

	$a_m$	$c_{GAB}$	$k$	MRD (%)
<b>CPE</b>	$2,30 \cdot 10^{-3}$	9,625	0,741	8,1

La valeur du MRD est inférieure à 10%, ce qui indique une bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et celles du modèle.

La valeur de  $a_m$  que l'on observe pour CPE est inférieure à celle observée pour une matrice amidon ( $a_m=0,09$ )<sup>10</sup> ou encore un poly(amide) ( $a_m=0,057$ )<sup>11</sup> qui sont des polymères plus polaires.

Nous avons pu étudier la cinétique de diffusion de la vapeur d'eau dans cette matrice.



Les courbes de la Figure II - 25 représentent pour les activités de 0,1 et 0,9 le tracé de  $\frac{m_t}{m_{eq}}$  en fonction de  $\sqrt{t}/e$ .

$m_t$  est la masse d'eau sorbée au temps  $t$  et  $m_{eq}$  la masse d'eau sorbée à l'équilibre à l'activité considérée.  $e$  est l'épaisseur du film étudié.

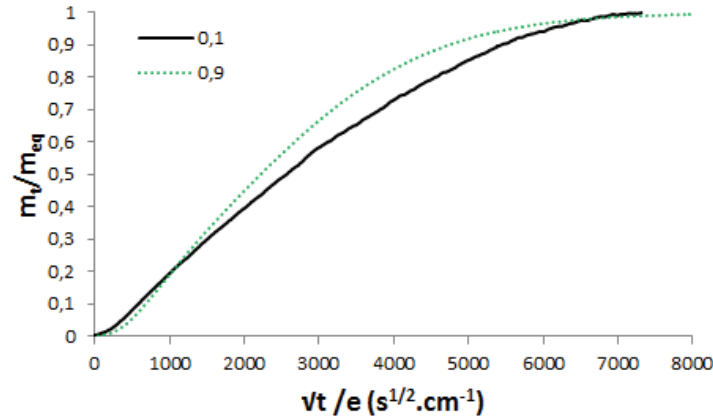


Figure II - 25 : Cinétiques de sorption de vapeur d'eau à 25°C du film CPE à des activités  $a_w$  égales à 0,1 et 0,9

Les courbes présentées sont linéaires jusqu'à  $\frac{m_t}{m_{eq}} = 0,5$ . Le mécanisme de transport peut être considéré comme Fickien et le coefficient de diffusion  $D_1$  peut être calculé à partir de la pente  $a$  de la droite par l'équation (Annexe IV) :

$$D_1 = a^2 \cdot \frac{\pi \cdot e^2}{16}$$

Équation II - 5

Avec :

$a$  : Pente

$e$  : Epaisseur

L'évolution de  $D_1$  en fonction de l'activité est présentée en Figure II - 26.

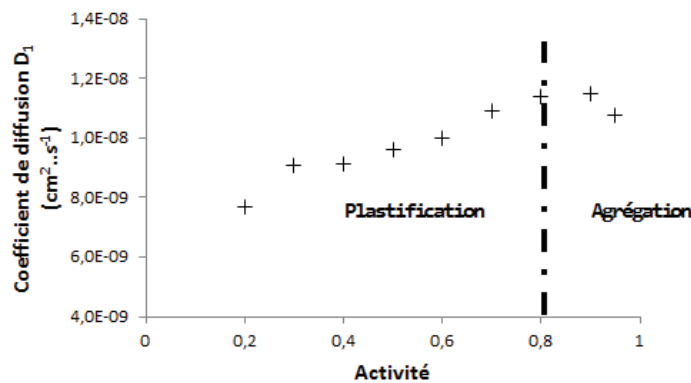


Figure II - 26 : Coefficients de diffusion  $D_1$  en fonction de l'activité pour le CPE et ses composites

Les valeurs des coefficients de diffusion mesurés sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans la littérature.<sup>12,13</sup>

$D_1$  augmente et passe par un optimum puis diminue quand l'activité augmente ce qui peut être relié à un phénomène de plastification puis d'agrégation. Néanmoins, la variation du coefficient de diffusion reste assez faible.

Afin de mieux cerner la dépendance de  $D_1$  avec la concentration en eau sorbée, nous avons, pour des activités inférieures ou égales à 0,8, exploité la loi de plastification suivante :

$$D = D_{c_0} \cdot e^{\gamma_p \cdot G(a_w)}$$

Équation II - 6

Avec :

$D$  : Coefficient de diffusion

$D_{c_0}$  : Coefficient de diffusion à concentration nulle

$\gamma_p$  : Coefficient de plastification

$G(a_w)$  : Gain de masse

La Figure II - 27 présente le tracé  $\ln D_1 = f(\text{Gain de masse})$  pour la matrice CPE dans le domaine de plastification et la linéarisation de la courbe.

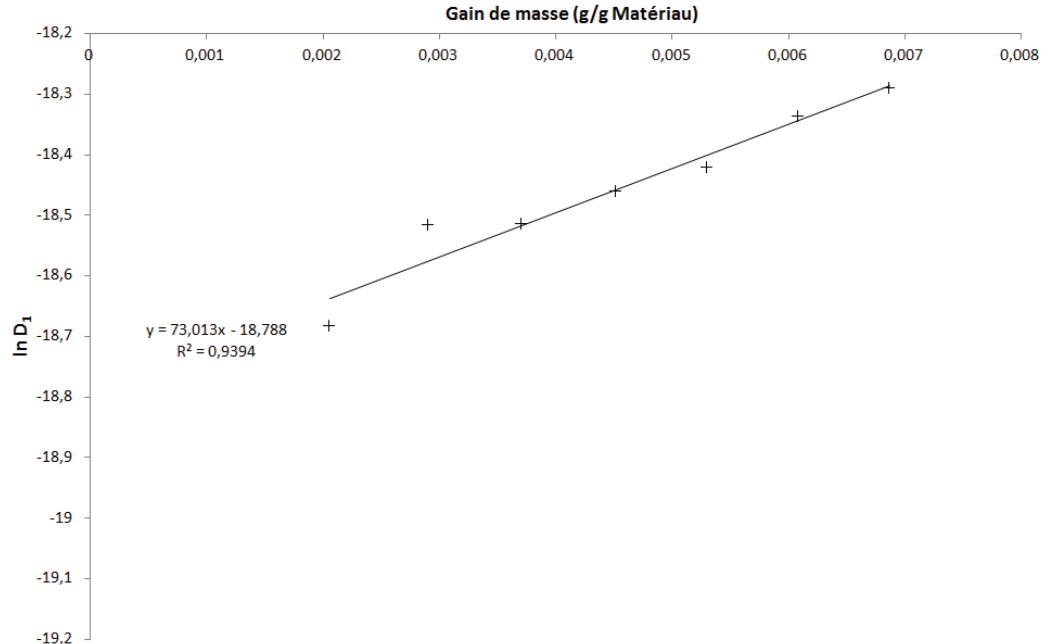


Figure II - 27 : Linéarisation de la courbe  $D = f(G(a_w))$  dans le domaine de plastification de la matrice CPE

L'ensemble des points expérimentaux définissent une droite. Les paramètres de l'équation ont pour valeurs :

$$D_{c_0} = 6,98 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

et  $\gamma_p = 73,01 \text{ g de polymère} \cdot \text{g}^{-1} \text{ d'eau}$ .

La valeur du coefficient de plastification obtenue est nettement supérieure à celle observée par Picard *et al.*<sup>14</sup> (environ 27) pour un poly(amide) 6. Cet écart peut être expliqué par le fait que les gains de masse observés pour notre matrice sont très faibles.

Marais *et al.*<sup>8</sup> ont déterminé le coefficient de plastification du PET par pervaporation. La valeur qu'ils obtiennent est de  $4,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$ . En convertissant la valeur que nous avons calculée, nous obtenons une valeur égale à  $1,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$ . Il est néanmoins important de noter que la technique mise en œuvre par les auteurs pour la détermination de  $\gamma_p$  est différente de celle que nous avons utilisée.

L'étude de la perméabilité à la vapeur d'eau (Figure II - 28) montre que celle-ci reste constante, quelle que soit l'activité ; elle est égale à 524 Barrer, soit plus de 20 fois supérieure à celle du PP. La constance des résultats pourrait surprendre à la vue des discussions précédentes. Néanmoins, les variations du coefficient de diffusion et des masses d'eau sorbées restent assez faibles en fonction de l'activité.

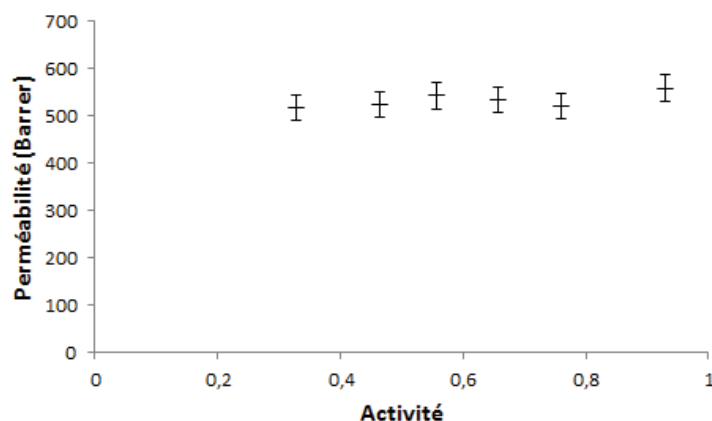


Figure II - 28 : Evolution de la perméabilité à la vapeur d'eau du CPE sous forme de film mince (25°C) en fonction de l'activité

Le PET est réputé pour ses bonnes propriétés barrière aux gaz. Nous avons étudié la perméabilité à l'oxygène pour différents états d'hydratation du matériau (Figure II - 29).

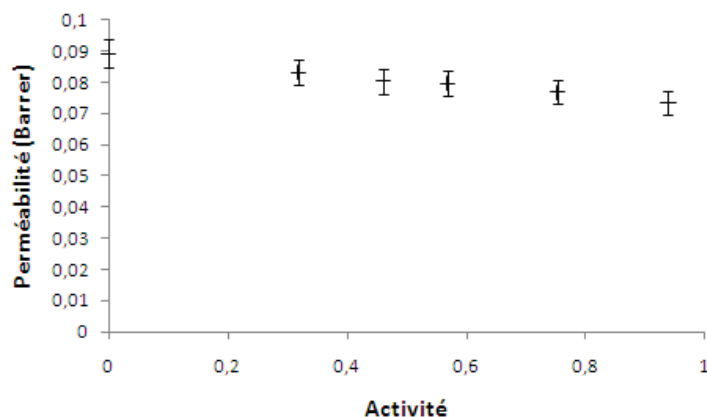


Figure II - 29 : Evolution de la perméabilité du CPE à l'oxygène (23°C) en fonction de l'activité de l'eau

On constate que les valeurs de perméabilité à l'oxygène du film mince de polymère sont très faibles. Le copolyester est 10 fois moins perméable que le PP à l'état anhydre. De plus, lorsque l'activité augmente, la perméabilité diminue légèrement. Ceci peut être expliqué par le fait que les molécules d'eau sorbées occupent les sites de sorption initialement disponibles pour les gaz sans induire de phénomène de plastification important du fait de la structure assez rigide des chaînes polymères. Il en résulte alors une légère diminution de la diffusion des molécules d'oxygène à travers le matériau.

Les valeurs de coefficients de perméabilité mesurées pour notre matrice CPE amorphe sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature.<sup>8</sup>

### II.A.3. Copolymère Cyclo-Oléfine COC

Les polymères cyclo-oléfines (COP, de l'anglais Cyclo-Olefin Polymer) ont été synthétisés pour la première fois en 1983 après une étude sur le polynorbornène.<sup>15</sup> Ces macromolécules sont constituées de monomères cycliques encombrés qui leur confèrent un caractère totalement amorphe et une grande transparence. Différents composés peuvent être obtenus selon la nature du monomère cyclique et le type de polymérisation utilisés. Les polymères résultant d'une polymérisation par ouverture de chaîne de monomères suivie d'une hydrogénation sont désignés sous le nom de COP, tandis qu'une copolymérisation en chaîne en présence d'éthène forme des copolymères COC, de l'anglais Cyclo-Olefin Copolymer (Figure II - 30).<sup>16,17</sup>

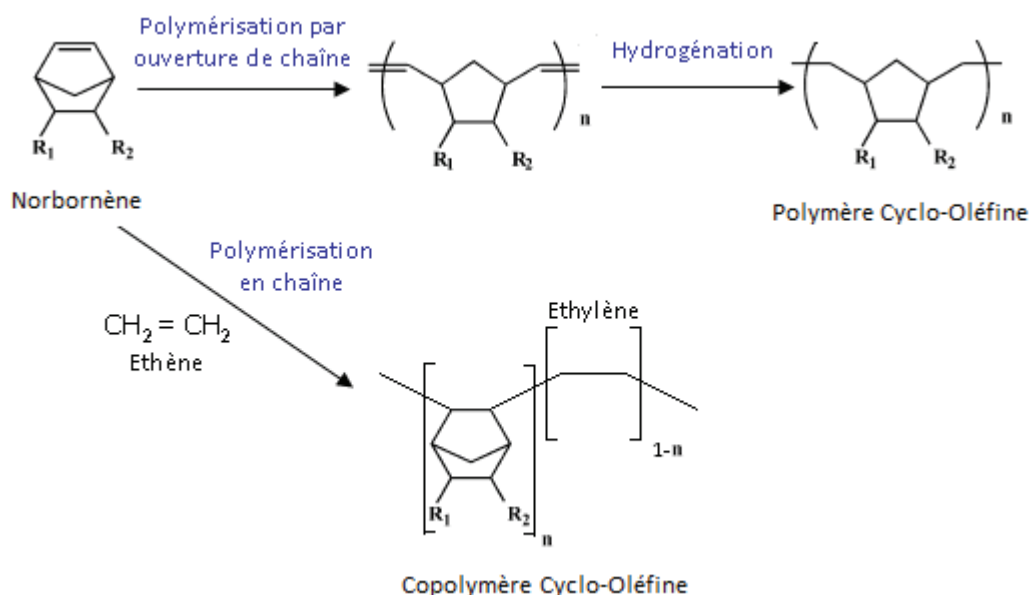


Figure II - 30 : Mécanismes de synthèse des COP et COC

Selon leur nature (homopolymère ou copolymère) et le type de monomère utilisé, ces matériaux sont commercialisés sous différents noms : Topas<sup>18</sup> (Topas Advanced Polymers GmbH), Apel<sup>19</sup> (Mitsui Chemicals America Inc.), Arton<sup>20</sup> (Japan Synthetic Rubber Co.) et Zeonor et Zeonex (Zeon).<sup>21</sup>

Ces macromolécules très rigides conduisent à une faible perméabilité à l'eau et une bonne résistance aux solvants. Leur grande transparence en fait des matériaux de choix pour des applications optiques telles que les lentilles ou les prismes. Selon la nature du cycle et les grades, on peut observer des températures de transition vitreuse  $T_g$  assez élevées, allant par exemple de 100°C à 163°C<sup>21</sup> pour les produits de la société Zeon, ce qui permet leur utilisation à haute température sans risque de déformation. La  $T_g$  des matériaux peut aussi être augmentée si on a un cycle à la place des deux substituants  $R_1$  et  $R_2$  (Figure II - 30).<sup>15</sup> Différentes propriétés de ces matériaux sont répertoriées dans le Tableau II - 5 et comparées avec celles du poly(carbonate) PC et du poly(méthacrylate de méthyle) PMMA.

Tableau II - 5 : Comparaison des propriétés de différents COP et COC avec celles de deux autres polymères transparents (d'après Nunes *et al.*<sup>17</sup>)

	TOPAS	ZEONEX	APEL	ARTON	PC	PMMA
<b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1,02	0,95-1,01	1,02-11,04	1,08	1,2	1,2
<b>Absorption d'eau (%)</b>	<0,01	<0,01	<0,01	0,2-0,4	0,04	0,1
<b>Transmission de la lumière (%)</b>	92	92	92	93	88	92
<b>Indice de réfraction</b>	1,53	1,509-1,535	1,53	1,512-1,523	1,586	1,491

Du fait de leurs nombreuses propriétés, les COP et COC peuvent être utilisés pour des applications variées telles que le conditionnement pharmaceutique ou alimentaire, ou encore les semi-

conducteurs. Ces polymères sont inertes biologiquement, et sont une très bonne alternative au verre pour le matériel utilisé dans les domaines biomédicaux.

Pour cette étude, nous avons utilisé un COC de la société Zeon référencé sous le nom Zeonex 690R. Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons communiquer sa composition exacte. Du fait de la difficulté de faire des plaques par injection (phénomène d'oxydation), les caractérisations ont été uniquement réalisées sur films minces.

Ce matériau est amorphe comme l'attestent les résultats DSC et DRX (Figure II - 31) et est caractérisé par une température de transition vitreuse égale à 136°C.

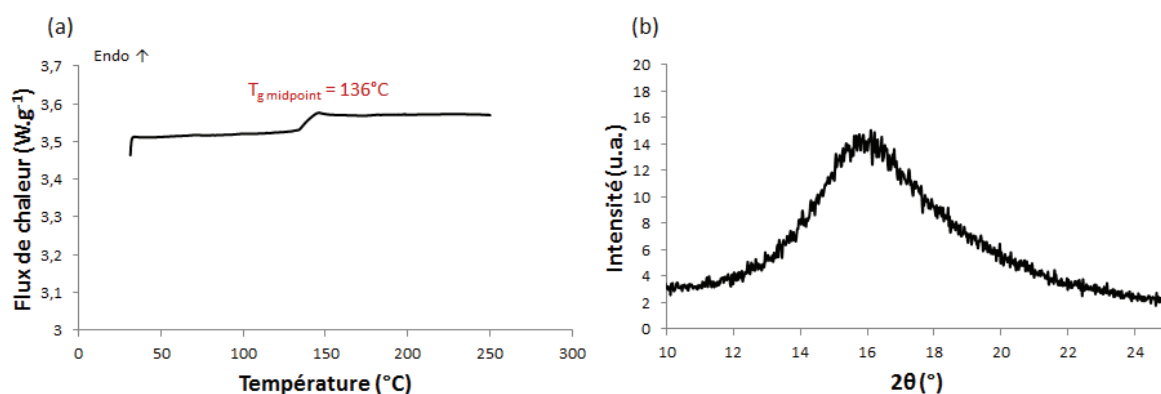


Figure II - 31 : (a) Thermogramme DSC du COC (vitesse de chauffe :  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ) et (b) Diffractogramme présentant le halo amorphe du COC ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ )

Il présente une excellente stabilité thermique sous atmosphère inerte puisque  $T_{5\%}$  est égale à 464°C, température nettement supérieure à celle du PP ou du CPE (Figure II - 32).

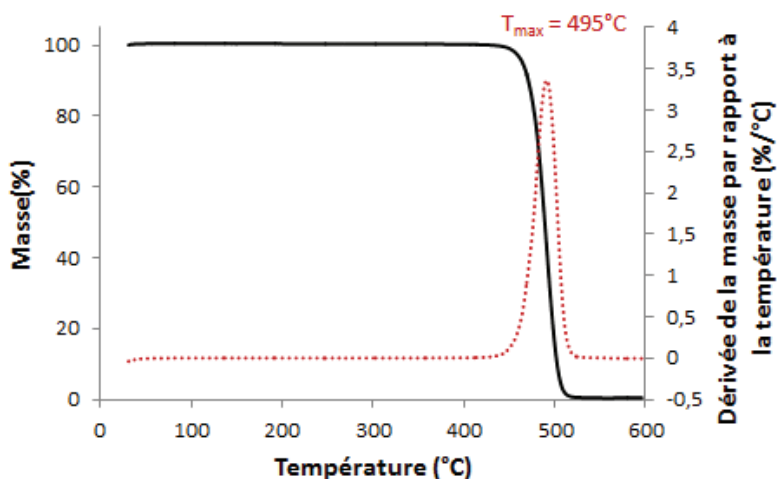


Figure II - 32 : Comportement thermique du COC (ATG sous Hélium,  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ )

Le COC est un composé totalement apolaire. Son isotherme de sorption de vapeur d'eau est assez similaire à celle obtenue sur le PP malgré des morphologies différentes (amorphe pour le COC, semi-cristalline pour le PP) (Figure II - 33).

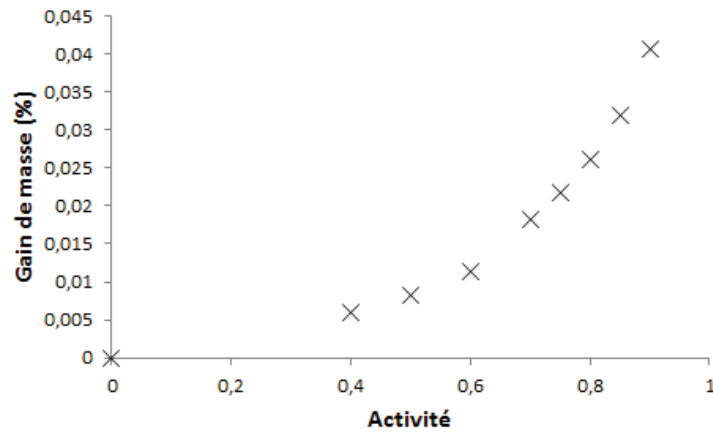


Figure II - 33 : Isotherme de sorption de vapeur d'eau (25°C) du COC

Nous n'avons pas pu obtenir des valeurs pour la perméabilité à la vapeur d'eau du COC sur des petites surfaces (diamètre=5 cm<sup>2</sup>) de par la limite de sensibilité de l'appareillage Permatran. Du fait de la difficulté d'obtenir des surfaces assez grandes (diamètre=50 cm<sup>2</sup>) exemptes de défauts, il nous a été impossible de déterminer le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau.

Le coefficient de perméabilité à l'oxygène mesuré grâce au perméamètre à remontée de pression est de 0,60 Barrer. Il est légèrement inférieur à celui mesuré pour le PP.

#### II.A.4. Bilan comparatif

Ce paragraphe a eu pour objet de caractériser les différents matériaux proposés pour l'élaboration de contenants pharmaceutiques rigides. Nous avons étudié deux matériaux initialement amorphes et un polymère semi-cristallin. Les propriétés de transport des trois polymères sont résumées en Figure II - 34.

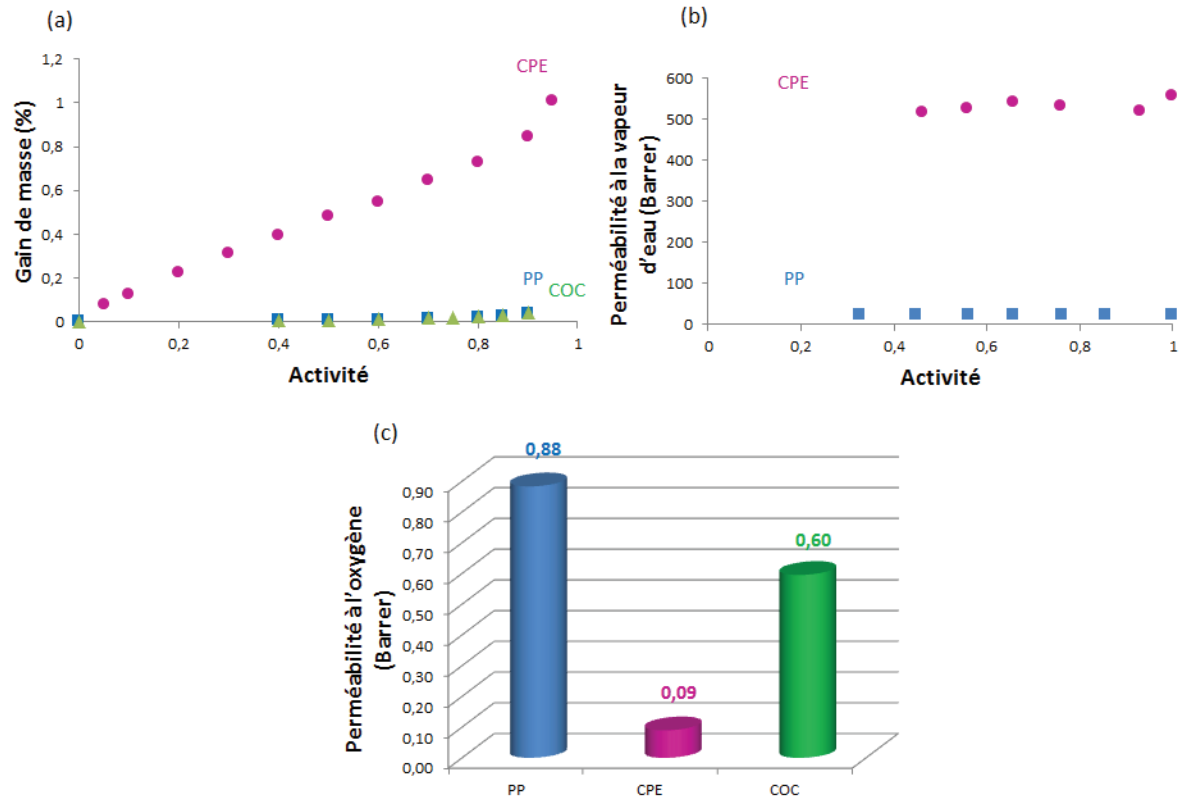


Figure II - 34 : Propriétés de transport de films minces de PP, de CPE et de COC : (a) Sorption de vapeur d'eau, (b) Perméabilité à la vapeur d'eau et (c) Perméabilité à l'oxygène

Les différences de structure chimique et de polarité permettent d'expliquer des propriétés variables selon qu'on a affaire au CPE, au PP ou au COC. Le COC et le PP ont des comportements similaires du fait de leur composition chimique assez proche. Comme attendu, le polymère le plus polaire, c'est-à-dire le CPE) présente les propriétés barrière les plus intéressantes à l'oxygène, mais les plus faibles à l'eau.



## II.B. Influence du traitement thermique simulant le traitement de stérilisation sur les différents matériaux références

Nous avons, comme précédemment pour les films souples, simulé le traitement de stérilisation en mettant les films dans une étuve à 121°C pendant 20 min.

Les matériaux ayant subi le traitement thermique seront notés de la manière suivante : “Polymère TT”, par opposition aux matériaux initiaux notés “Polymère NTT”.

On rappelle que tous les films et plaques préparés initialement étaient transparents.

### II.B.1. Poly(propylène)

Les films et les plaques injectées restent transparents après recuit.

L'étape de recuit induit l'apparition d'un épaulement au niveau du pic de fusion comme le montre la comparaison des thermogrammes DSC des échantillons initiaux (films ou plaques) et traités thermiquement sur la Figure II - 35a. La cristallinité du matériau ne change pas pour les films minces (toujours égale à 50%), cependant elle augmente pour les plaques injectées (de 42 à 49%). L'épaulement peut être expliqué par un épaississement des lamelles dû au traitement thermique, épaississement confirmé par l'analyse DRX (Figure II - 35b) qui montre un affinement des raies pour les échantillons traités thermiquement.

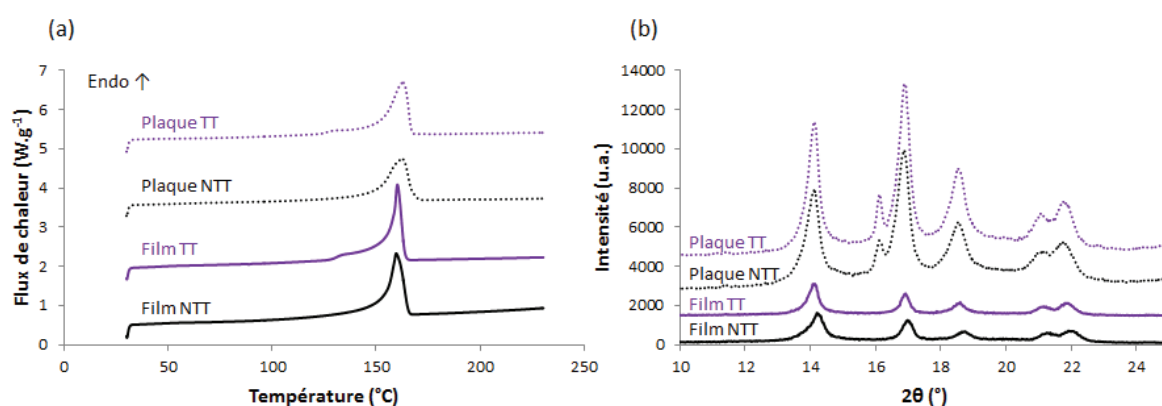


Figure II - 35 : (a) Thermogrammes obtenus en DSC (vitesse de chauffe : 10°C.min<sup>-1</sup>) présentant le pic de fusion du PP et (b) Diffractogrammes présentant les raies de diffraction ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ ) du PP avant et après traitement thermique

Du fait des modifications morphologiques peu importantes induites par le traitement thermique, on n'observe aucune incidence de ce traitement sur la sorption de vapeur d'eau et sur la perméabilité à la vapeur d'eau comme on peut le constater sur la Figure II - 36.

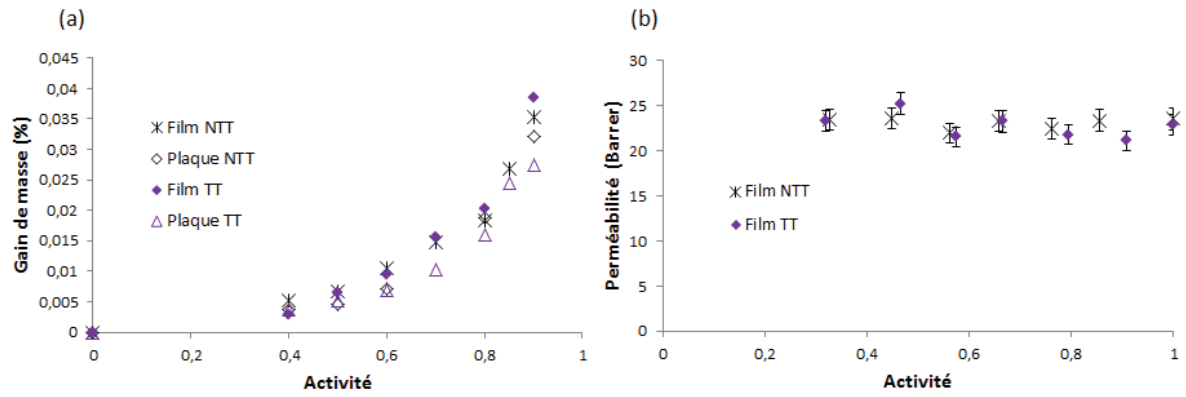


Figure II - 36 : (a) Isothermes de sorption de vapeur d'eau (25°C) et (b) Perméabilité à la vapeur d'eau (25°C) du PP avant et après traitement thermique

De même, aucune influence n'est observée sur la perméabilité à l'oxygène.

Le traitement thermique n'a pas d'influence importante sur la morphologie et donc sur les propriétés de transport du PP. Le matériau reste par ailleurs transparent après passage à l'étuve.

## II.B.2. Copolyester

Sous l'influence du passage à l'étuve, les films de copolyester initialement transparents deviennent opaques (Figure II - 37).

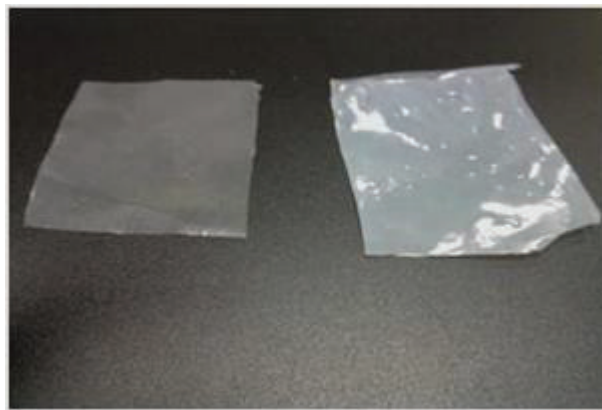


Figure II - 37 : Comparaison d'un film de CPE ayant subi le traitement thermique (à droite) avec un film de CPE initial (à gauche)

Les analyses DSC (Figure II - 38a) montrent qu'il y a un changement radical de morphologie du matériau : le polymère amorphe devient semi-cristallin sous l'effet du recuit. Le pic de cristallisation froide disparaît.

Le taux de cristallinité du polymère a été calculé grâce à l'Équation II - 1 rappelée ci-dessous :

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty}} \times 100$$

Pour le copolyester, on utilise  $\Delta H_{fusion}^{\infty} = 125,4 \text{ J.g}^{-1}$ , qui est la valeur correspondant au PET.<sup>9</sup>  
Le taux de cristallinité s'élève alors à 30%.

On observe sur la Figure II - 38b l'apparition des raies de diffraction spécifiques à la phase cristalline du PET<sup>22</sup> (Tableau II - 6) qui prouvent qu'il y a bien eu cristallisation.

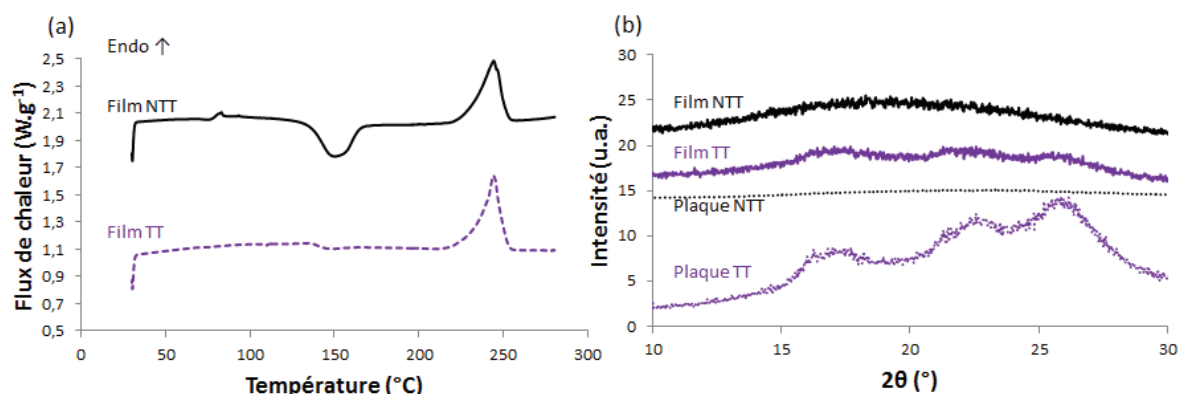


Figure II - 38 : (a) Thermogrammes obtenus en DSC (vitesse de chauffe :  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ ) présentant le comportement du CPE et (b) Diffractogrammes ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ ) présentant la morphologie du CPE avant et après traitement thermique

Tableau II - 6 : Tableau récapitulant les positions des pics observés et les plans réticulaires associés

2θ (°)	16,6	17,4	22,9	27,4
Plans	0 $\bar{1}$ 1	010	1 $\bar{1}$ 0	101

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la présence de phase cristalline dans un polymère affecte les propriétés de transport du matériau par son imperméabilité. Le changement de morphologie du CPE après traitement thermique induit un phénomène de tortuosité et une diminution de la fraction de polymère susceptible de participer aux phénomènes de transport, ce qui entraîne une amélioration des propriétés barrière.

Ainsi, on observe que la sorption de vapeur d'eau diminue (Figure II - 39), et ce proportionnellement à la quantité de phase amorphe présente dans le matériau. En effet, un bon accord est observé entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques calculées selon l'Équation II - 7.

$$G(a_w) = G(a_w)_a \times \phi_a = G(a_w)_a \times (1 - \phi_{\text{cristalline}})$$

Équation II - 7

Avec :

$G(a_w)$  : Gain de masse du polymère semi-cristallin

$G(a_w)_a$  : Gain de masse de la phase amorphe

$\phi_a$  : Fraction massique de la phase amorphe

$\phi_{\text{cristalline}}$  : Fraction massique de la phase cristalline ; on considère ici que la fraction massique de la phase cristalline est égale à 0,3 (valeur obtenue par DSC).

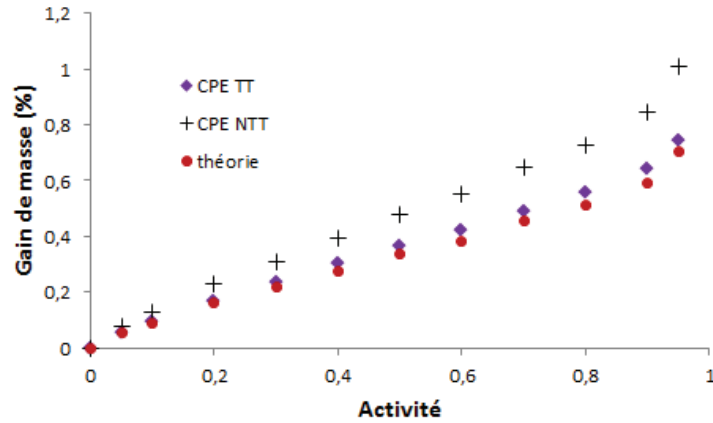


Figure II - 39 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau (25°C) du copolyester avant et après traitement thermique - Modélisation de l'isotherme du CPE

Comme dans le cas de la sorption de vapeur d'eau, la perméabilité à la vapeur d'eau diminue (Figure II - 40a). Elle passe de 524 Barrer à 283 Barrer. Il en va de même pour la perméabilité à l'oxygène qui passe de 0,09 à 0,055 Barrer à l'état anhydre (Figure II - 40b).

La loi de Maxwell a souvent été appliquée aux polymères semi-cristallins non étirés malgré le fait que les lamelles cristallines ne soient pas sphériques. Nous avons comparé les résultats obtenus par cette loi (Équation II - 8) avec nos valeurs expérimentales.

$$\frac{P}{P_a} = \frac{1 - \phi_{cristalline}}{1 + \frac{\phi_{cristalline}}{2}}$$

Équation II - 8

Avec :

$P$  : Coefficient de perméabilité du polymère semi-cristallin

$P_a$  : Coefficient de perméabilité du polymère seul

$\phi_{cristalline}$  : Fraction volumique de la phase cristalline que l'on considère égale à 0,3 (valeur de cristallinité obtenue par DSC)

Les valeurs calculées par le modèle sont représentées par des ronds sur les graphiques de la Figure II - 40. On constate un bon accord entre les valeurs du modèle et les valeurs expérimentales.

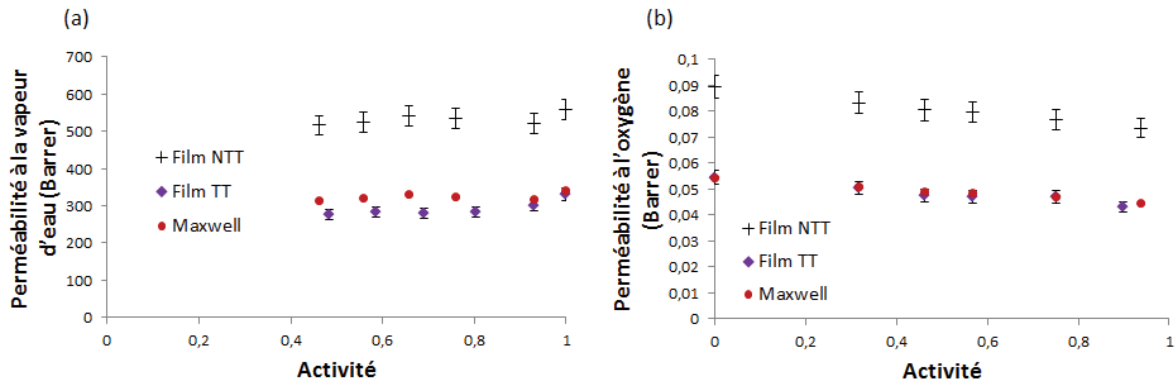


Figure II - 40 : (a) Perméabilité à la vapeur d'eau (25°C) et (b) Perméabilité à l'oxygène (23°C) du copolyester avant et après traitement thermique - Modélisation de la perméabilité grâce à la relation de Maxwell

Lorsque le CPE initialement amorphe subit le traitement simulant la stérilisation, il change de morphologie et devient semi-cristallin. Ceci entraîne une amélioration des propriétés barrière, mais cette amélioration se fait au détriment de la transparence.

### II.B.3. Copolymère Cyclo-Oléfine

Le COC ne subit aucun changement de morphologie et conserve son caractère amorphe après traitement thermique comme l'attestent les études DSC et DRX (Figure II - 41).

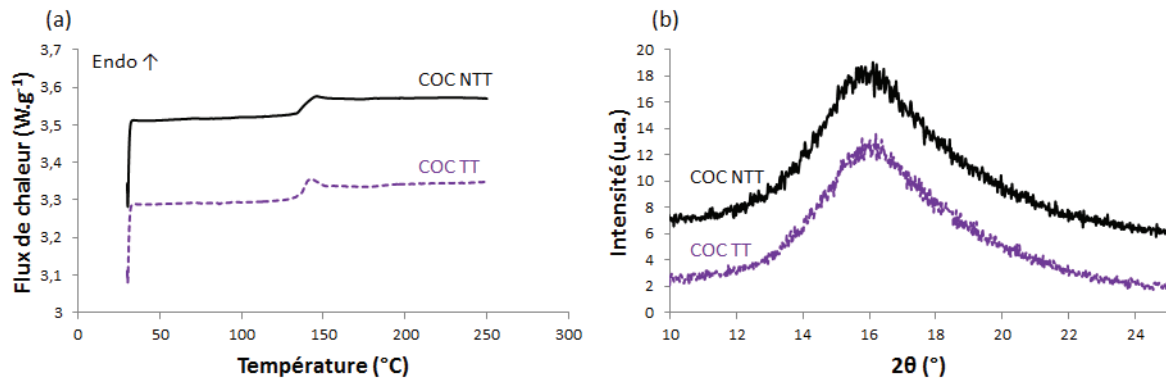


Figure II - 41 : (a) Thermogrammes obtenus en DSC (vitesse de chauffe : 10°C.min<sup>-1</sup>) présentant le comportement du COC et (b) Diffractogrammes ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ ) présentant la morphologie du COC avant et après traitement thermique

Les propriétés de transport à l'oxygène restent sensiblement les mêmes après recuit à 121°C, tout comme la sorption de vapeur d'eau (Figure II - 42). Les variations sont de l'ordre de l'incertitude de la mesure.

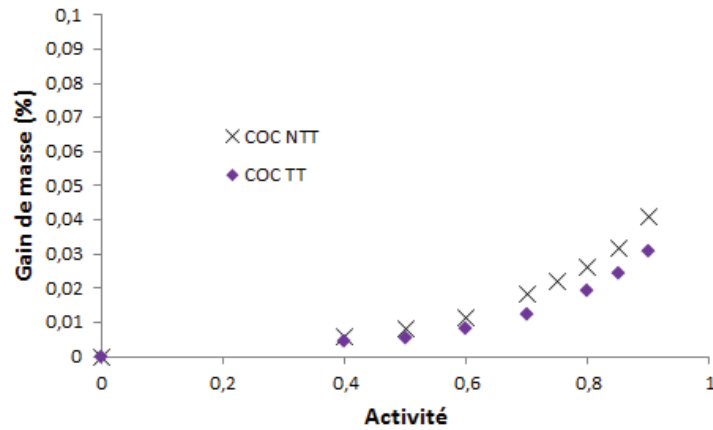


Figure II - 42 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau (25°C) du COC NTT et du COC TT

Le traitement thermique n'a pas d'influence sur la morphologie ou sur les propriétés de transport du COC. Le matériau reste transparent après passage à l'étuve.

### II.C. Matériaux pour les contenants rigides : conclusions

Le copolyester est un matériau polaire plus hydrophile qui présente de meilleures propriétés barrière à l'oxygène sur toute la gamme d'activité. Il perd néanmoins sa transparence après traitement thermique.

Le poly(propylène) et le COC présentent des propriétés de transport assez similaires malgré leur morphologie différente. Leur apolarité leur confère de bonnes propriétés barrière à l'eau, mais ces dernières sont plus faibles aux gaz. Du fait de la difficulté de transformation associée au COC, nous avons choisi de conserver le PP pour la suite de l'étude qui est, de plus, moins coûteux économiquement.

Dans la suite de ce mémoire (Chapitre IV), nous nous intéresserons à l'élaboration de nanocomposites préparés à base de PP afin de voir l'influence de l'introduction de charges sur les propriétés fonctionnelles de cette matrice apolaire.

## Références bibliographiques

- 1 Alvarez, V. A., Ruseckaite, R. A. & Vázquez, A. Kinetic analysis of thermal degradation in poly(ethylene–vinyl alcohol) copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **90**, 3157-3163 (2003).
- 2 Koscher, E. *Effet du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène: aspects cinétiques et morphologiques*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2002).
- 3 Faisant, J. B., Aït-Kadi, A., Bousmina, M. & Deschênes, L. Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends. *Polymer* **39**, 533-545 (1998).
- 4 Bu, H.-S., Cheng, S. Z. D. & Wunderlich, B. Addendum to the thermal properties of polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **9**, 75-77 (1988).
- 5 Lepot, N., Van Bael, M. K., Van den Rul, H., D'Haen, J., Peeters, R., Franco, D. & Mullens, J. Influence of incorporation of ZnO nanoparticles and biaxial orientation on mechanical and oxygen barrier properties of polypropylene films for food packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science* **120**, 1616-1623 (2011).
- 6 Lin, M. C., Tseng, C. H., Chang, L. S. & Wu, D. S. Characterization of the silicon oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **515**, 4596-4602 (2007).
- 7 Scopece, P., Viaro, A., Sulcis, R., Kulyk, I., Patelli, A. & Guglielmi, M. SiO<sub>x</sub>-Based Gas Barrier Coatings for Polymer Substrates by Atmospheric Pressure Plasma Jet Deposition. *Plasma Processes and Polymers* **6**, S705-S710 (2009).
- 8 Marais, S., Nguyen, Q. T., Devallencourt, C., Metayer, M., Nguyen, T. U. & Schaetzel, P. Permeation of water through polar and nonpolar polymers and copolymers: Determination of the concentration-dependent diffusion coefficient. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **38**, 1998-2008 (2000).
- 9 Wunderlich, B. in *Macromolecular Physics: Crystal Structure, Morphology, Defects* Vol. 1 (ed Academic Press) Ch. 4, 388-389 (1973).
- 10 Zeppa, C., Gouanvé, F. & Espuche, E. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: Thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science* **112**, 2044-2056 (2009).
- 11 Picard, E. *Etude et modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites à charges lamellaires*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2007).
- 12 Langevin, D., Grenet, J. & Saiter, J. M. Moisture sorption in pet influence on the thermokinetic parameters. *European Polymer Journal* **30**, 339-345 (1994).
- 13 Hubbell, W. H., Brandt, H. & Munir, Z. A. Transient and steady-state water vapor permeation through polymer films. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **13**, 493-507 (1975).
- 14 Picard, E., Gérard, J. F. & Espuche, E. Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity. *Journal of Membrane Science* **313**, 284-295 (2008).
- 15 Yamazaki, M. Industrialization and application development of cyclo-olefin polymer. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **213**, 81-87 (2004).
- 16 Shin, J. Y., Park, J. Y., Liu, C., He, J. & C., K. S. Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **77**, 801-814 (2005).
- 17 Nunes, P., Ohlsson, P., Ordeig, O. & Kutter, J. Cyclic olefin polymers: emerging materials for lab-on-a-chip applications. *Microfluidics and Nanofluidics* **9**, 145-161 (2010).
- 18 Topas Advanced Polymers. *Products Topas®COC*, <<[http://www.topas.com/products-topas\\_coc](http://www.topas.com/products-topas_coc)>> (2010).

- 19 Mitsui Chemicals America. *Apel Cyclo Olefin Copolymer*>Low birefringence optical polymer, <<<http://www.mitsuichemicals.com/apel.htm>>> (2010).
- 20 Japan Synthetic Rubber. *JSR Corporation*>Products>Product domain (Optical materials/Precision materials & process), <<[http://www.jsr.co.jp/jsr\\_e/pd/op/arton01.shtml](http://www.jsr.co.jp/jsr_e/pd/op/arton01.shtml)>> (2010).
- 21 Zeon Chemicals. *Zeonex-Zeonor-Cyclo Olefin Polymer Thermoplastics*, <<<http://www.zeonex.com/>>> (2010).
- 22 Liang, H., Xie, F., Guo, F., Chen, B., Luo, F. & Jin, Z. Non-isothermal Crystallization Behavior of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(trimethylene terephthalate) Blends. *Polym. Bull.* **60**, 115-127 (2008).





# Chapitre III : Etude de couches minces organosiliciées déposées par PECVD sur supports polymères souples : Structure/Morphologie/Propriétés





## Sommaire

I. Introduction .....	106
II. Influence de la machine de traitement .....	108
III. Etude des monocouches : SiO <sub>x</sub> et SiCH .....	110
III.A. Caractérisation structurale, morphologique et énergétique des dépôts.....	110
III.A.1. Dépôts effectués sur les wafers en silicium .....	110
III.A.1.a. Analyses Infrarouge .....	110
III.A.1.b. Analyse XPS et mesure d'épaisseurs.....	111
III.A.1.c. Observations des couches déposées par AFM .....	112
III.A.1.d. Etude de la surface des dépôts par mouillabilité .....	113
III.A.2. Dépôts effectués sur les films polymères.....	116
III.A.2.a. Observation des couches déposées par AFM .....	116
III.A.2.b. Etude de la surface des dépôts par mouillabilité .....	118
III.A.3. Conclusions.....	120
III.B. Etude des propriétés de transport initiales des substrats polymères revêtus.....	120
III.B.1. Influence du précurseur et du type de dépôt.....	121
III.B.2. Influence de la nature du substrat .....	123
III.B.3. Influence de l'épaisseur de la couche SiO <sub>x</sub> .....	124
III.B.4. Positionnement des performances de nos matériaux vis-à-vis des données de la littérature .....	125
III.C. Influence de sollicitations ou post traitements appliqués sur films revêtus sur les propriétés de transport.....	126
III.C.1. Influence d'un traitement thermique.....	126
III.C.2. Influence d'une déformation mécanique .....	127
III.C.3. Conclusions sur les post-traitements .....	129
III.D. Conclusions sur les monocouches .....	129
IV. Etude des dépôts multicouches .....	129
IV.A. Mesures des épaisseurs dans les empilements .....	130
IV.B. Observation de la surface des dépôts par AFM .....	131
IV.C. Etude des propriétés de transport induites par le dépôt d'empilements .....	132
IV.C.1. Propriétés initiales.....	132
IV.C.2. Influence de la nature du substrat sur les propriétés de transport .....	133
IV.C.3. Influence d'un traitement thermique .....	134
IV.C.4. Influence d'une déformation mécanique.....	135
Conclusions - Perspectives .....	136
Références bibliographiques.....	138

## I. Introduction

Dans le cadre du projet POLYBIO, les films souples sont destinés à la fabrication de poches de perfusion. Afin d'assurer une meilleure stabilité du produit conditionné, il est nécessaire que la poche soit la plus barrière possible à l'oxygène de l'air ainsi qu'à la vapeur d'eau, notamment à haute activité, du fait du conditionnement de substances liquides (stabilité des produits conditionnés).

Différents multicouches basés sur des structures polyoléfiniques associées à d'autres polymères sont proposés en substitution du PVC (qui pose des problèmes du fait de la présence de phtalates pouvant migrer jusqu'au produit conditionné). Par les études menées au Chapitre II de ce mémoire, nous avons sélectionné deux matériaux multicouches d'épaisseur de l'ordre de 180  $\mu\text{m}$  fournis par la société MEDDIPEX/SIPPEX (Courzieu, France), société partenaire du projet POLYBIO, au vu de leurs propriétés fonctionnelles (de transport et mécaniques) : le film multicouches M312 du fournisseur Sealed Air et le film APP218 de la société Polycine GmbH.

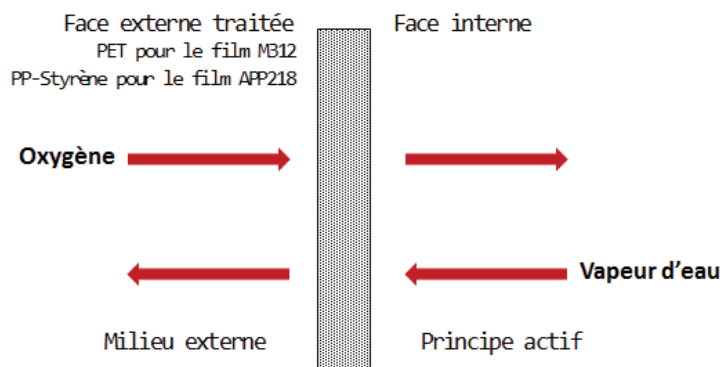
L'étude décrite dans ce chapitre a pour objectifs de renforcer les propriétés barrière de ces matériaux par le dépôt de couches minces effectué par procédé PECVD à l'extérieur des poches. Ces dépôts sont effectués par la société IREIS (Andrézieux-Bouthéon, France), société partenaire du projet POLYBIO spécialisée dans les domaines du traitement de surface de substrats polymères. De par la composition spécifique de chacun des multicouches, ces dépôts seront donc effectués sur la couche externe PET pour le film M312 et sur la couche externe PP-Styrène pour le film APP218.

Ce chapitre s'attachera à caractériser d'un point de vue morphologique, topographique et structural les différents types de dépôts réalisés par IREIS, et à analyser les propriétés de transport à l'oxygène et à la vapeur d'eau qu'ils conféreront aux films multicouches sélectionnés pour cette étude. Ce travail a été conduit étape par étape dans le but de pouvoir proposer au final la méthodologie de dépôts la plus adaptée permettant d'obtenir des propriétés barrière améliorées pouvant par ailleurs être conservées au mieux sous sollicitation thermique et mécanique. Nous avons en effet déjà vu que ces points étaient d'un intérêt majeur pour l'application visée.

Ainsi notre travail a tout d'abord eu pour objectifs d'étudier des dépôts monocouches réalisés à partir de deux machines ayant des configurations de dépôt différentes. Cette étude a été réalisée sur le film multicouche M312 qui présente l'intérêt d'avoir une couche externe PET. Cette couche, caractérisée par un certain degré de polarité, nous permet de nous affranchir d'un traitement d'activation préalable. Cette première étude a permis de choisir la machine la plus adaptée pour notre problématique. Nous avons ensuite focalisé nos travaux sur une caractérisation détaillée en termes de structure et morphologie de deux dépôts monocouches de type  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiCH}$  réalisés pour deux précurseurs différents et avons comparé les propriétés apportées par chaque type de monocouche. Nous avons également étudié l'impact d'un traitement thermique (TT) et d'une déformation mécanique (DM) de faible amplitude sur les propriétés de ces dépôts et pu montrer ainsi l'intérêt que pouvait apporter une combinaison de ces deux types de monocouches. La dernière partie de ce chapitre est focalisée sur cette problématique. En parallèle à l'optimisation progressive des dépôts, nous avons également étudié l'influence de la nature et de la polarité du substrat en caractérisant les dépôts effectués dans des conditions parfaitement identiques sur le film multicouches M312 qui présente une couche externe PET et sur le film multicouches APP218 qui

présente une couche de type polyoléfine. Les dépôts ont également été effectués sur des wafers en silicium pour certaines caractérisations spécifiques.

Dans tout ce chapitre, les propriétés de transport à l'oxygène et à l'eau ont été mesurées en mode perméation pour un positionnement des films dans la cellule reflétant l'utilisation des poches en conditions réelles. Ce positionnement est décrit dans la Figure III - 1.



**Figure III - 1 : Positionnement des échantillons par rapport aux flux des molécules diffusantes pour les mesures de propriétés de transport**

Par ailleurs, les propriétés de transport ont été directement discutées à partir des flux (WVTR, de l'anglais Water Vapor Transmission Rate pour la vapeur d'eau, et OTR de l'anglais Oxygen Transmission Rate pour l'oxygène) mesurés en mode perméation. Ce choix a été effectué du fait de la faible épaisseur des dépôts et de l'importance de la connaissance du flux pour l'application. Il est à noter que les mesures de transport de gaz ont été réalisées à l'état anhydre et que les mesures de transport d'eau ont été effectuées à une activité égale à 1 pour se trouver, dans ce cas, au plus près des conditions réelles d'utilisation des films.

Les méthodes de mesure des propriétés de transport sont décrites dans l'Annexe IV.A. Il faut noter que les mesures de perméabilité à l'oxygène sont systématiquement effectuées avant les mesures relatives à la vapeur d'eau puisque l'eau peut induire des changements de structure dans les dépôts de type  $\text{SiO}_x$ , favorisant les cassures de la couche.<sup>1</sup>

Il est enfin important de préciser que l'étude des propriétés de transport de matériaux polymères recouverts par des couches siliciées est souvent délicate du fait des précautions à prendre d'un point de vue expérimental. En effet, les dépôts sont fragiles, et peuvent être facilement altérés. Le moindre défaut à la surface, même de très petite taille, peut induire la perte des propriétés barrière du matériau. De ce fait, les expériences ont été à chaque fois réitérées sur au moins deux échantillons différents afin de nous assurer de la fiabilité des résultats et de nombreuses précautions ont été prises pour placer le film dans la cellule de mesure en le sollicitant mécaniquement le moins possible. On considérera une incertitude de 10% sur les résultats des études de propriétés de transport qu'on présentera.

## II. Influence de la machine de traitement

Les objectifs de cette première étude sont de comparer les performances barrière obtenues à partir de deux appareillages de traitement développés par la société IREIS pour un précurseur fixé. Cette étude a été réalisée sur le film multicouches M312.

Les deux appareillages de traitement utilisés par la société IREIS ont les caractéristiques principales suivantes :

- La machine HPL-800 fonctionne avec une source plasma micro-ondes distribuées ; les distributeurs micro-ondes sont placés à plusieurs endroits du réacteur. Le dépôt se fait sur les échantillons disposés horizontalement.

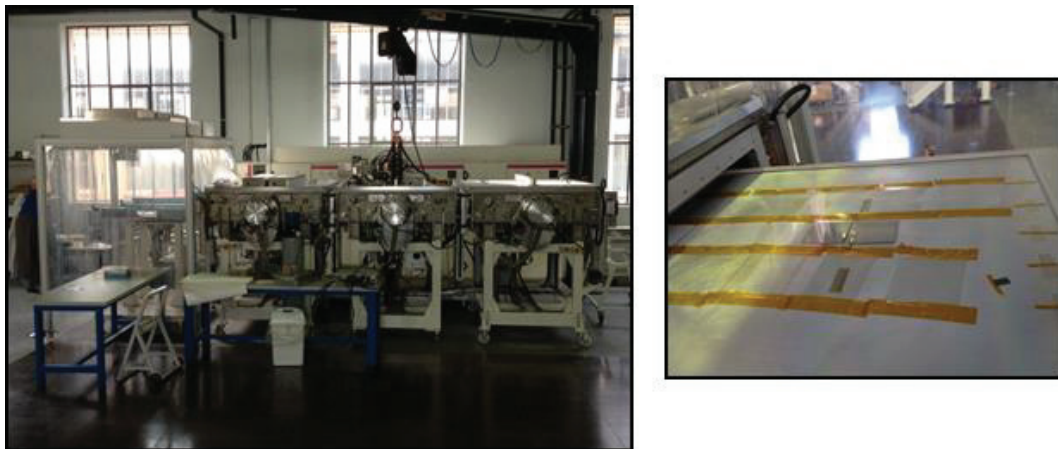


Figure III - 2 : Dispositif HPL-800 utilisé pour les dépôts PECVD

- La source plasma de la machine TSD-700 est une source radiofréquence RF (13,56 MHz). La puissance du générateur est comprise entre 50 et 300 Watt. Le porte-échantillons est vertical.

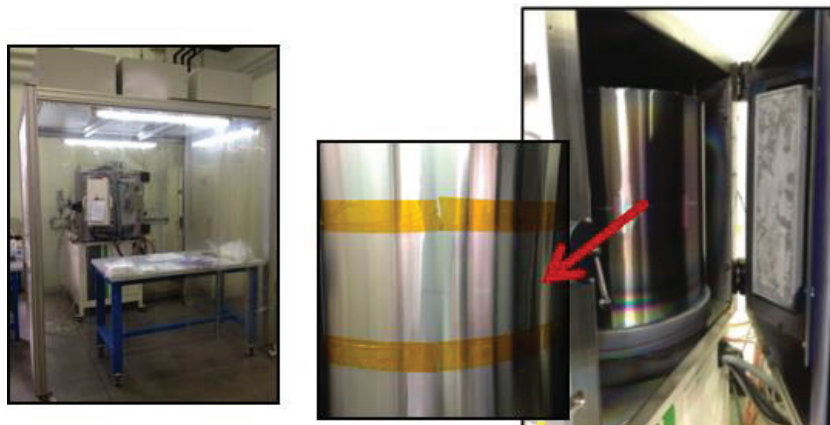


Figure III - 3 : Dispositif TSD-700 utilisé pour les dépôts PECVD

Pour les deux types d'appareillages, la phase gazeuse est composée d'un mélange oxygène/argon/précurseur. Le ratio  $O_2/Ar$  est égal à 25 pour effectuer des dépôts de type  $SiO_x$ . En

effet, la présence d'oxygène permet la destruction des radicaux carbonés et favorise la croissance de couches se rapprochant d'un oxyde de silicium stœchiométrique  $\text{SiO}_2$  comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique. <sup>2</sup> Par ailleurs, aucun procédé préalable d'activation des surfaces n'a été nécessaire pour effectuer les dépôts.

Le précurseur utilisé dans cette partie est le Tetraméthylsilane TMS dont la structure chimique est présentée en Figure III - 4

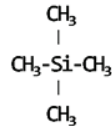


Figure III - 4 : Formule développée du TMS

Dans cette partie, nous avons comparé les propriétés barrière à l'oxygène d'un dépôt monocouche  $\text{SiO}_x$  réalisé sur les deux machines à partir de ce précurseur. Les performances barrière pouvant être très sensibles à l'épaisseur des couches déposées <sup>3</sup>, l'épaisseur des dépôts a été fixée à 70 nm

Le Tableau III - 1 résume les valeurs d'OTR (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) mesurées à l'aide du perméamètre Ox-tran pour chacun des dispositifs de dépôt utilisé.

Tableau III - 1 : Valeurs des OTR ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) traversant le substrat polymère initial et le substrat recouvert d'un dépôt  $\text{SiO}_x$  réalisé par les deux machines différentes

Film M312 initial	975
HPL-800	493
TSD-700	80

De meilleures propriétés barrière sont observées pour les dépôts réalisés avec la machine TSD-700 qu'avec la machine HPL-800. Deux hypothèses peuvent être émises à ce propos. La première est que la position des échantillons (porte substrat horizontal) favorise un dépôt de poussières plus aisé sur le substrat au cours du traitement de surface entraînant ainsi des défauts. La deuxième explication possible concerne le procédé de génération du plasma : les applicateurs micro-ondes permettent d'injecter beaucoup de puissance dans le milieu réactionnel, et il se pourrait que les précurseurs soient trop fortement décomposés.

Cette étude préliminaire nous a permis de choisir le dispositif plasma à utiliser pour la suite de notre travail, à savoir l'équipement TSD-700.

Par la suite, les différents dépôts ont été réalisés sur la face PET du film polymère M312, sur la face PP-Styrène du film APP218, mais également sur des wafers en silicium pour certaines caractérisations spécifiques (Infrarouge IR, Spectroscopie de photoélectrons XPS). Les substrats ont tous été traités en même temps, dans les mêmes conditions expérimentales, ce qui autorisera une comparaison directe des différents dépôts quel que soit le substrat.



### III. Etude des monocouches : SiO<sub>x</sub> et SiCH

Nous avons choisi dans un premier temps de nous focaliser sur le dépôt de deux sortes de monocouches : une de type SiO<sub>x</sub> et l'autre de type SiCH.

Ces dépôts ont été effectués à partir de deux précurseurs, le TMS étudié précédemment et l'Hexaméthylidisiloxane HMDSO (Figure III - 5).

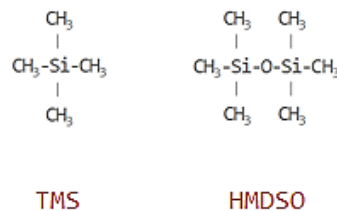


Figure III - 5 : Formules développées des deux précurseurs utilisés

Le ratio O<sub>2</sub>/Ar a été modulé pour réaliser les monocouches de différents types.

La littérature référence de nombreux travaux réalisés à partir du monomère HMDSO,<sup>1,4-8</sup> alors que peu d'études sont reportées quant à l'utilisation de TMS en tant que précurseur. Une étude comparative de ces deux précurseurs s'avère donc particulièrement intéressante.

#### III.A. Caractérisation structurale, morphologique et énergétique des dépôts

##### III.A.1. Dépôts effectués sur les wafers en silicium

Pour effectuer certaines caractérisations, il est important d'étudier les dépôts sur wafer faits dans les mêmes conditions que les dépôts réalisés sur les films polymères. En effet, les wafers en silicium sont des matériaux stables et lisses. On s'affranchit notamment de la rugosité qui peut être un facteur gênant pour certaines caractérisations. De plus, les analyses Infrarouge peuvent être effectuées sans que le signal ne soit affecté par la présence du polymère.

##### III.A.1.a. Analyses Infrarouge

La première caractérisation des dépôts réalisés sur les wafers que nous avons effectuée est une analyse IR en réflexion totale atténuée IR-ATR dont la méthodologie d'analyse est présentée en Annexe II.A. Les spectres obtenus pour les deux types de monocouches sont donnés dans la Figure III - 6 et sont d'allure similaire à ceux relevés dans la littérature.<sup>4,6,9,10</sup>

La Figure III - 6a représente les spectres des couches SiO<sub>x</sub> réalisées à partir des deux précurseurs étudiés, à savoir le TMS et le HMDSO. On retrouve dans la zone 1040-1200 cm<sup>-1</sup> les bandes d'élongation des liaisons Si-O-Si et à 818 cm<sup>-1</sup> le pic caractéristique de la déformation de ces mêmes liaisons.<sup>6</sup> Les deux précurseurs donnent des dépôts présentant la même structure chimique de surface.

Les spectres IR correspondant au dépôt SiCH (Figure III - 6b) présentent vers  $1260\text{ cm}^{-1}$  une bande caractéristique de la déformation de la liaison Si-CH<sub>3</sub>, bande qui n'apparaissait pas dans le cas du dépôt SiO<sub>x</sub>. On observe également les liaisons Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> respectivement à 807 et 848 cm<sup>-1</sup>.<sup>4</sup> Toujours entre 1000 et 1200 cm<sup>-1</sup>, on peut voir les liaisons Si-O-Si. L'intensité observée de la bande relative aux liaisons Si-O-Si pour le dépôt préparé avec le TMS est supérieure à celle du dépôt par le HMDSO.

On note également que la position du pic située à  $1050\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres du dépôt SiO<sub>x</sub> est décalée vers des nombres d'onde plus faibles ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ) sur les spectres des dépôts SiCH, ceci étant probablement dû à une présence d'oxygène moins importante pour la couche SiCH.<sup>6</sup>

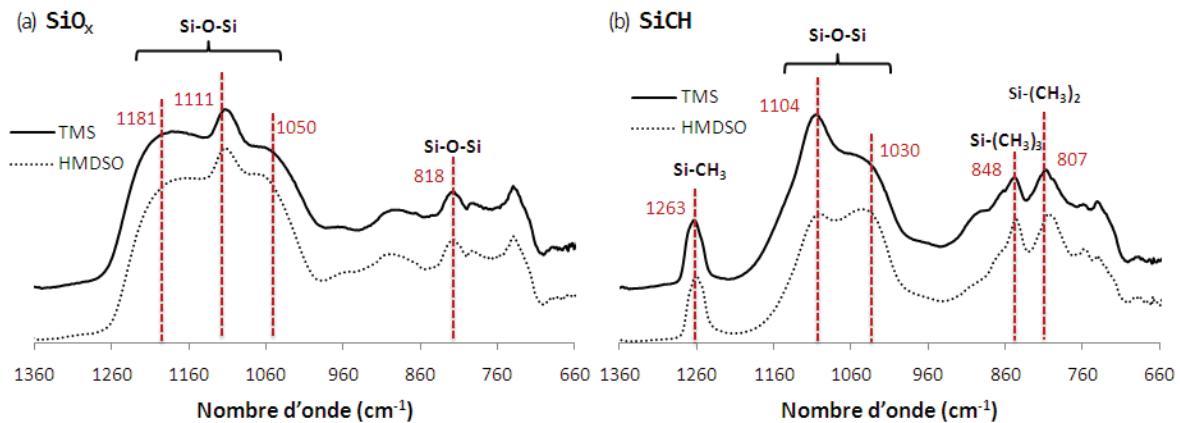


Figure III - 6 : Spectres IR-ATR des dépôts (a) SiO<sub>x</sub> et (b) SiCH en fonction du précurseur utilisé

De manière générale, on n'observe pas d'incidence majeure du précurseur sur la composition du dépôt plasma.

#### III.A.1.b. Analyse XPS et mesure d'épaisseurs

L'analyse XPS dont le principe est détaillé en Annexe II.D nous a permis de déterminer le profil d'abrasion des monocouches préparées à partir du précurseur TMS (Figure III - 7).

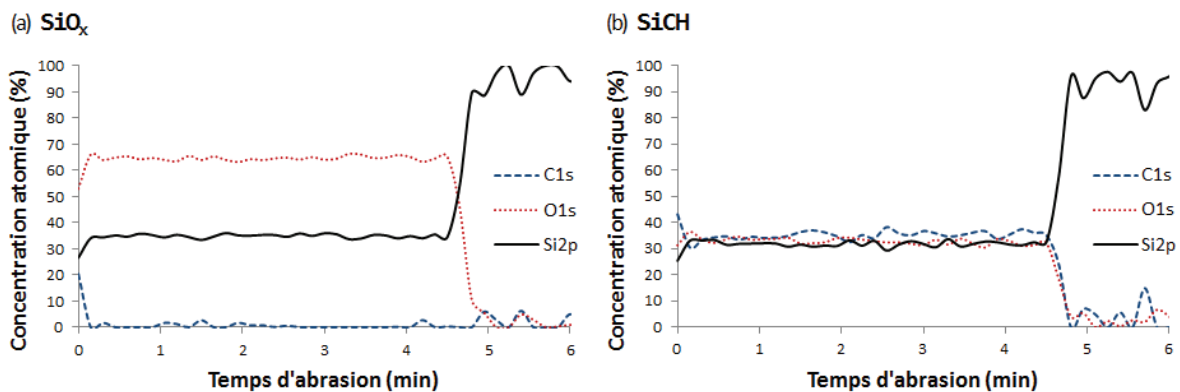


Figure III - 7 : Profil de concentration en Si, C et O en fonction du temps d'abrasion pour les monocouches préparées à partir du TMS (a) SiO<sub>x</sub> et (b) SiCH

Il est difficile de s'affranchir de toute pollution de Carbone en surface. En effet on observe un pourcentage atomique de C plus important à l'extrême surface puis une diminution de ce pourcentage au début de l'abrasion et enfin une stabilisation.

Sur la Figure III - 7a qui représente le profil d'abrasion pour la monocouche céramique, on constate qu'il n'y a plus présence de carbone au cœur de la couche.

La composition reste constante dans toute l'épaisseur de chacune des monocouches. Il est ainsi possible de remonter à la composition chimique des dépôts en faisant le rapport des pourcentages atomiques C/Si et O/Si. On rappelle que l'hydrogène n'est pas détectable en XPS.

Le Tableau III - 2 résume les compositions chimiques des monocouches réalisées à partir du TMS.

**Tableau III - 2 : Composition chimique des dépôts monocouches**

	SiO <sub>x</sub>	SiCH
TMS	SiO <sub>1,9</sub>	SiO <sub>1,0</sub> C <sub>1,1</sub>

Comme attendu, la proportion d'oxygène à la surface du dépôt de type céramique est plus importante, on se rapproche de l'oxyde de silicium stœchiométrique.

Bien que le dépôt SiCH contienne de l'oxygène, nous conserverons l'appellation SiCH pour la suite de cette étude.

Les profils donnent le temps nécessaire à l'abrasion d'une couche de composition donnée. La connaissance de ce paramètre sera d'une importance capitale pour la détermination des épaisseurs des différentes couches dans les approches multicouches développées dans la dernière partie de ce chapitre.

Les épaisseurs de chaque monocouche préparée à partir du précurseur TMS déposée sur wafer en silicium ont été déterminées par profilométrie, et les résultats figurent dans le Tableau III - 3.

**Tableau III - 3 : Epaisseurs des monocouches préparées à partir du TMS**

	SiO <sub>x</sub> -TMS	SiCH-TMS
Epaisseur (nm)	197	66

#### III.A.1.c. Observations des couches déposées par AFM

Afin d'observer la morphologie des couches déposées sur les wafers, nous avons effectué des observations par microscopie à force atomique AFM. Le principe de cette technique est détaillé en Annexe II.F. Les images sont extraites sur une surface de 1 µm x 1 µm. Les images AFM sont présentées en Figure III - 8.

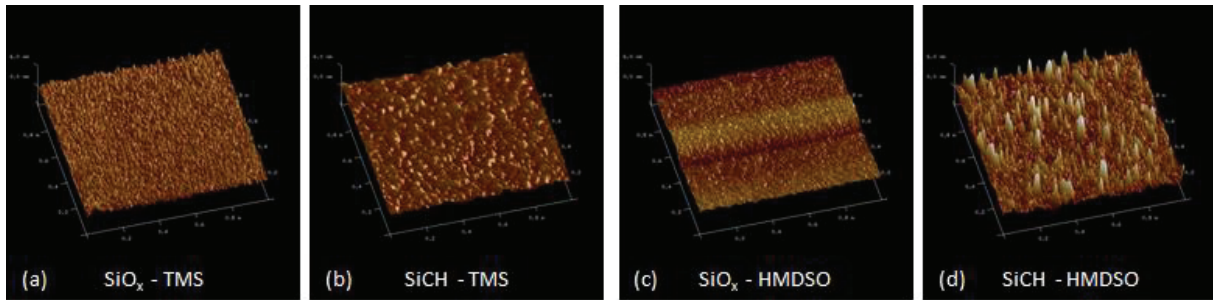


Figure III - 8 : Observations AFM des monocouches déposées sur les wafers en silicium : (a) SiO<sub>x</sub> – TMS, (b) SiCH – TMS, (c) SiO<sub>x</sub> – HMDSO et (d) SiCH – HMDSO

Le tableau suivant récapitule les valeurs de rugosité de surface mesurées sur une surface de 500 nm x 500 nm pour chaque échantillon (Tableau III - 4).

La rugosité  $R_a$  mesurée ici correspond à une moyenne arithmétique sur une longueur de base de toutes les distances  $z$  entre les points du profil et la ligne moyenne.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i|$$

Équation III - 1

Tableau III - 4 : Valeurs des rugosités  $R_a$  pour les différentes monocouches

	SiO <sub>x</sub> - TMS	SiCH - TMS	SiO <sub>x</sub> - HMDSO	SiCH - HMDSO
$R_a$ (nm)	0,373	0,315	0,417	0,602

Dans un premier temps, on compare l'influence du précurseur. On constate que les dépôts réalisés à partir du précurseur HMDSO sont moins homogènes et présentent une plus grande rugosité que les dépôts préparés à partir du TMS. Une non homogénéité devrait favoriser la diffusion des molécules. Le dépôt de la Figure III - 8a relative au dépôt de type céramique obtenu à partir du précurseur TMS montre des pics très fins, réguliers et denses, ce qui présage qu'il y a présence de petits nodules sphériques à la surface. Sur la Figure III - 8b correspondant cette fois au dépôt SiCH réalisé à partir du même précurseur, on observe une topographie plus grossière et irrégulière. La littérature a déjà montré l'importance de la morphologie des dépôts sur le transport de petites molécules, <sup>1</sup> on s'attend donc à observer des propriétés de transport différentes sur nos différents systèmes. Il sera néanmoins important de savoir si ces différences sont toujours observables sur les dépôts réalisés sur substrats polymères.

#### III.A.1.d. Etude de la surface des dépôts par mouillabilité

Afin de caractériser les dépôts organosiliciés, il est intéressant de pouvoir déterminer l'énergie de surface par la méthode de la mouillabilité (Annexe III). Cette technique consiste à déposer des liquides parfaitement déterminés sur le substrat et à mesurer leur angle de contact. Il est ainsi possible de remonter à l'énergie de surface du solide. L'affinité du liquide pour le solide dépendra de la nature des fonctions présentes en surface.

Les valeurs d'angles de contact à l'eau (liquide polaire) et au diiodométhane (liquide considéré comme apolaire) obtenues pour les wafers recouverts des différentes monocouches sont présentées dans le Tableau III - 5.

**Tableau III - 5 : Valeurs des angles de contact à l'eau et au diiodométhane obtenues pour les wafers traités en surface par les différentes monocouches**

	$\theta_{\text{eau}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{diiodométhane}} (^{\circ})$
<b>SiO<sub>x</sub> - TMS</b>	44 +/- 1	48 +/- 1
<b>SiO<sub>x</sub> - HMDSO</b>	73 +/- 1	57 +/- 1
<b>SiCH - TMS</b>	101 +/- 1	69 +/- 1
<b>SiCH- HMDSO</b>	102 +/- 1	71 +/- 1

A partir des valeurs caractéristiques des composantes d'énergie de surface de chacun des liquides (Tableau III - 6) et des angles de contact mesurés, il est possible de calculer les composantes dispersives et non dispersives des énergies de surface des différents échantillons.

**Tableau III - 6 : Valeurs caractéristiques des tensions de surface de l'eau et du diiodométhane**

	$\gamma_{\text{liq}} (\text{mN.m}^{-1})$	$\gamma_{\text{liq}}^d (\text{mN.m}^{-1})$	$\gamma_{\text{liq}}^{nd} (\text{mN.m}^{-1})$
<b>Eau</b>	72,8	21,8	51
<b>Diiodométhane</b>	50,8	48,5	2,3

Avec :

$\gamma_{\text{liq}}$  : Energie de surface du liquide

$\gamma_{\text{liq}}^d$  : Composante dispersive de l'énergie de surface du liquide

$\gamma_{\text{liq}}^{nd}$  : Composante non dispersive de l'énergie de surface du liquide

La méthode d'Owens-Wendt-Rabel-Kaelble décrite dans l'annexe III a été utilisée pour calculer les valeurs des composantes de l'énergie de surface de chaque échantillon.

Pour un liquide dispersif tel que le diiodométhane, le travail d'adhésion solide/liquide  $W_{S/\text{liq}}$  est égal à un travail d'adhésion dispersif  $W_{S/\text{liq}}^d$  tel que :

$$W_{S/\text{liq}} = W_{S/\text{liq}}^d = \gamma_{\text{liq}} \cdot (1 + \cos \theta_{\text{liq}}) = 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_{\text{liq}}^d}$$

**Équation III - 2**

Avec :

$\gamma_S^d$  : Composante dispersive de l'énergie de surface du solide

Pour un liquide tel que l'eau, le cas général s'applique et le travail d'adhésion solide/liquide est :

$$W_{S/liq} = \gamma_{liq} \cdot (1 + \cos \theta_{liq}) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{liq}^d} + \sqrt{\gamma_S^{nd} \gamma_{liq}^{nd}}$$

Équation III - 3

Avec :

$\gamma_S^{nd}$  : Composante non dispersive de l'énergie de surface du solide

Ainsi l'Équation III - 2 permet de calculer  $\gamma_S^d$  puis l'Équation III - 3 permet de déterminer  $\gamma_S^{nd}$ .

Grâce à l'Équation III - 4, on peut déterminer l'énergie de surface  $\gamma_S$  des échantillons.

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd}$$

Équation III - 4

Les valeurs des composantes de l'énergie de surface pour les wafers en silicium revêtus par les deux types de monocouches sont représentées sur les diagrammes de la Figure III - 9

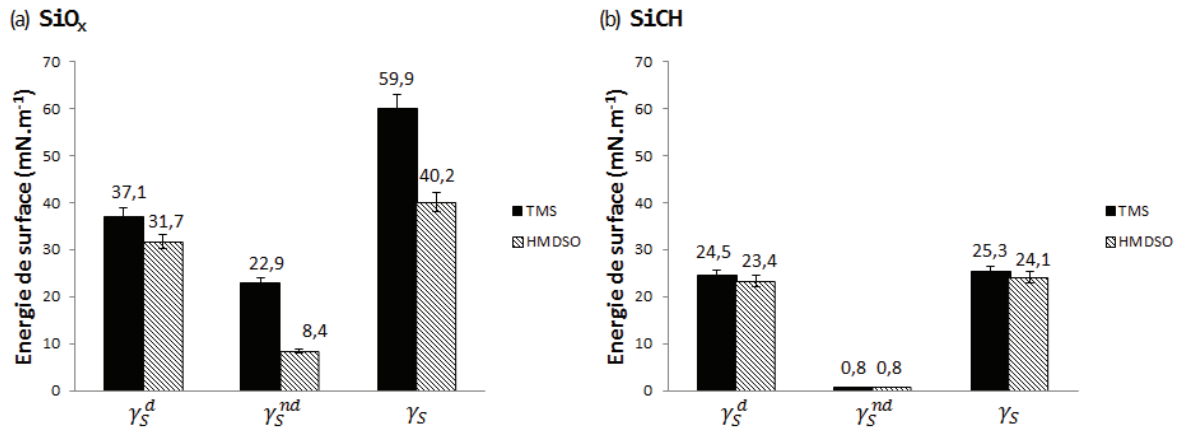


Figure III - 9 : Diagrammes représentant les composantes dispersive et non dispersive des énergies de surface des wafers revêtus des monocouches de type (a) SiO<sub>x</sub> et (b) SiCH

Les énergies de surface calculées pour les dépôts céramiques sont très supérieures à celles obtenues pour les dépôts de type SiCH.

Sur la Figure III - 9b qui indique les résultats obtenus pour les revêtements de type SiCH, on voit que le précurseur n'a pas d'influence sur l'énergie de surface des dépôts, contrairement à ce qui est observé pour les dépôts SiO<sub>x</sub>. En effet, le précurseur TMS donne lieu à des dépôts ayant une plus grande composante non dispersive et par conséquent une plus grande énergie de surface que les couches réalisées par le HMDSO.

L'énergie de surface du SiO<sub>2</sub> est de 72 mN.m<sup>-1</sup>.<sup>11</sup> Les valeurs d'énergies de surface calculées pour les dépôts réalisés à partir du TMS se trouvent dans la gamme de valeurs reportées dans la littérature pour des dépôts de nature similaire.<sup>12</sup>

Les dépôts et analyses réalisés sur wafers qui représentent des surfaces modèles ont permis de montrer qu'il était possible de préparer à partir d'un même précurseur des dépôts de structure et de polarité différente. Par ailleurs, parmi les deux précurseurs utilisés, à savoir le TMS et le

HMDSO, le HMDSO conduit pour des conditions de process strictement identiques à des dépôts moins homogènes, indépendamment de la nature de la couche déposée.

Nous allons à présent voir si les observations effectuées sur support wafer se confirment pour les dépôts effectués sur substrats polymères.

### III.A.2. Dépôts effectués sur les films polymères

Après avoir effectué une caractérisation initiale des dépôts sur les wafers, il semble important de procéder à une caractérisation sur les substrats polymères.

Les spectres d'UV-Visible (méthodologie décrite en Annexe II.A) sont représentés en Figure III - 10 et montrent que la présence du dépôt silicié à la surface du polymère n'affecte pas de manière significative la transparence du matériau.

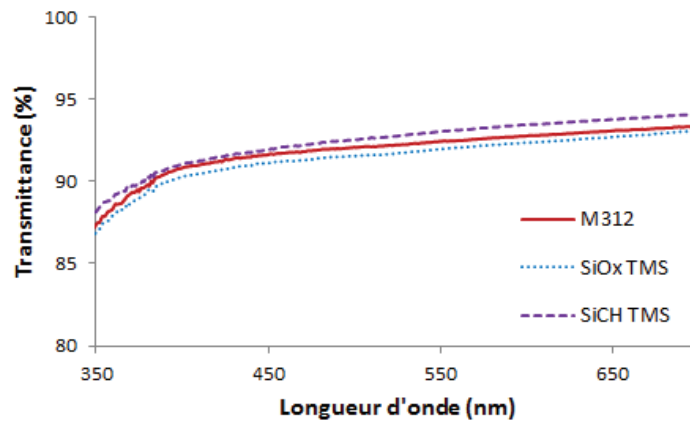


Figure III - 10 : Transmittance pour film M312 revêtu des monocouches préparées à partir du TMS

#### III.A.2.a. Observation des couches déposées par AFM

Il est important de noter que les observations AFM effectuées sur les supports polymères sont plus délicates à effectuer que sur les wafers en silicium, ces derniers n'étant pas déformables et présentant des surfaces plus planes.

Les dépôts sur les supports polymères ont été caractérisés par AFM. Les images sont extraites sur une surface de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ . Ces supports sont beaucoup plus rugueux qu'un wafer de silicium, comme le montre la Figure III - 11.

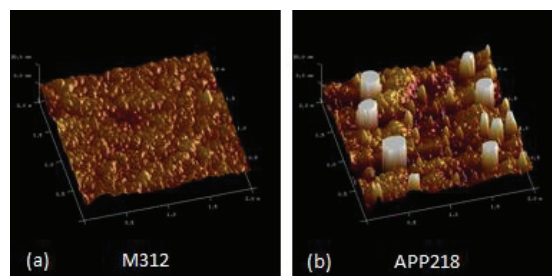


Figure III - 11 : Observation AFM des films polymères (a) M312 –  $R_a = 1,86\ \text{nm}$  et (b) APP218  $R_a = 4,76\ \text{nm}$



Le film APP218 présente une rugosité de surface plus importante. Il est à noter que l'étude de Benmalek et Dunlop<sup>13</sup> a reporté une rugosité plus élevée pour un substrat PP par rapport à un PET.

Les surfaces des échantillons M312 et APP218 recouverts des monocouches de type  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiCH}$  réalisées par le TMS ont été observées par AFM (Figure III - 12).

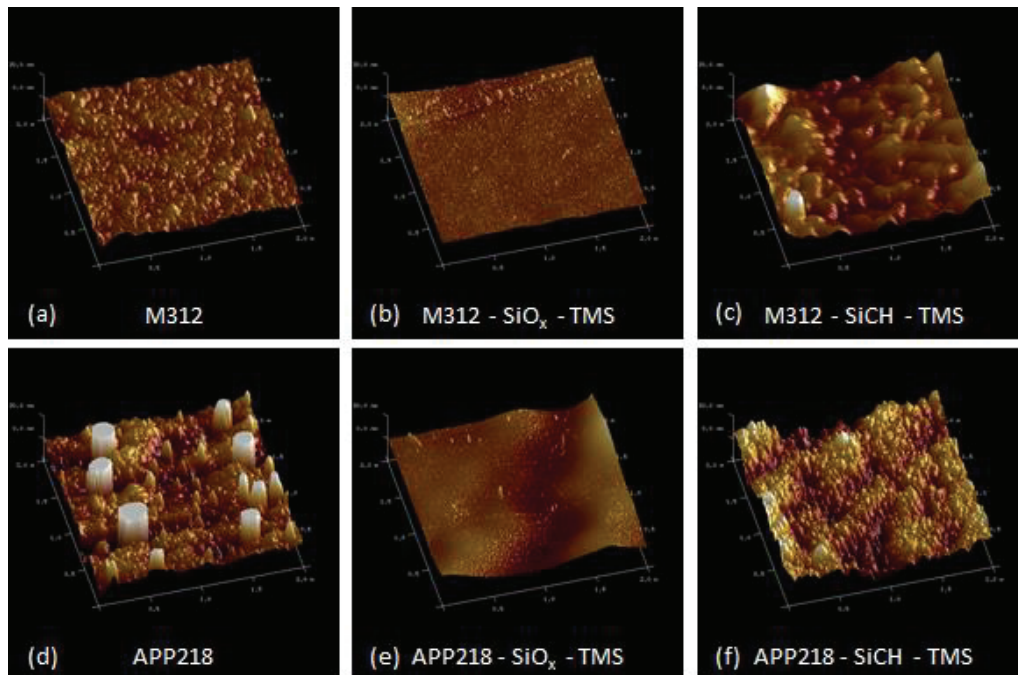


Figure III - 12 : Observations AFM des monocouches déposées sur les films polymères M312 et APP218 : (a) M312, (b) M312- $\text{SiO}_x$ -TMS, (c) M312-SiCH-TMS, (d) APP218, (e) APP218- $\text{SiO}_x$ -TMS et (f) APP218-SiCH-TMS

Les valeurs des rugosités mesurées sur une surface de 500 nm x 500 nm sont reportées dans le Tableau III - 7.

Tableau III - 7 : Valeurs des rugosités  $R_a$  (nm) pour les films M312 et APP218 et les films recouverts par les différentes monocouches préparées à partir du TMS

	M312	APP218
$R_a$ Film initial (nm)	1,86	4,76
$R_a$ $\text{SiO}_x$ – TMS (nm)	0,475	1,98
$R_a$ SiCH – TMS (nm)	0,680	3,86

Les rugosités des films diminuent après dépôt des monocouches.

Les couches  $\text{SiO}_x$  sont plus homogènes et denses que les dépôts de type SiCH.



### III.A.2.b. Etude de la surface des dépôts par mouillabilité

La Figure III - 13 montre le profil des gouttes d'eau déposées sur la face PET du film multicouches M312 ainsi que sur le film polymère traité en surface par les deux monocouches étudiées,  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiCH}$  respectivement.



Figure III - 13 : Photographies des mesures d'angles de contact à l'eau sur (a) le film M312, (b) le film polymère recouvert du dépôt  $\text{SiO}_x$  – TMS et (c) le film polymère recouvert du dépôt  $\text{SiCH}$  - TMS

On constate que l'angle de contact diminue lorsqu'il y a un dépôt de type  $\text{SiO}_x$  comparé au film initial (Figure III - 13b). Ceci peut s'expliquer par la présence de fonctions polaires à la surface du matériau qui favorisent l'étalement de la goutte. Le phénomène inverse se produit lorsque l'on dépose un revêtement de type  $\text{SiCH}$  qui a un caractère apolaire : l'angle de contact augmente (Figure III - 13c).

Les valeurs d'angles de contact à l'eau et au diiodométhane sont résumées dans le Tableau III - 8. Les angles ont été obtenus sur les faces des films multicouches subissant le traitement de surface. Les films ont préalablement été nettoyés au méthanol pour éviter la présence de pollutions susceptibles de fausser les résultats.

Tableau III - 8 : Valeurs des angles de contact à l'eau et au diiodométhane obtenues pour les films polymères initiaux et les films traités en surface par les différentes monocouches

	M312		APP218	
	$\theta_{\text{eau}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{diiodométhane}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{eau}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{diiodométhane}} (^{\circ})$
Film initial	77 +/- 1	44 +/- 1	94 +/- 1	52 +/- 1
$\text{SiO}_x$ – TMS	44 +/- 2	39 +/- 1	51 +/- 2	48 +/- 1
$\text{SiO}_x$ - HMDSO	56 +/- 3	44 +/- 1	63 +/- 1	54 +/- 1
$\text{SiCH}$ – TMS	88 +/- 2	60 +/- 1	98 +/- 1	62 +/- 1
$\text{SiCH}$ - HMDSO	90 +/- 1	64 +/- 1	99 +/- 1	67 +/- 1

Les valeurs des composantes de l'énergie de surface pour les films polymères initiaux et les films revêtus par les deux types de monocouches sont représentées sur les diagrammes de la Figure III - 14 pour le substrat M312 et de la Figure III - 15 pour le film APP218.

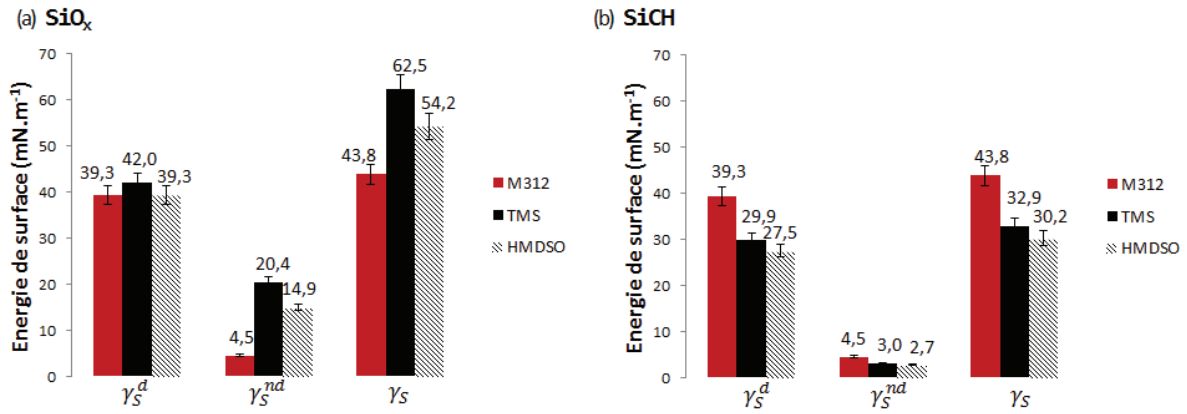


Figure III - 14 : Diagrammes représentant les composantes dispersive et non dispersive des énergies de surface du film M312 et du film M312 revêtu des monocouches de type (a)  $\text{SiO}_x$  et (b)  $\text{SiCH}$

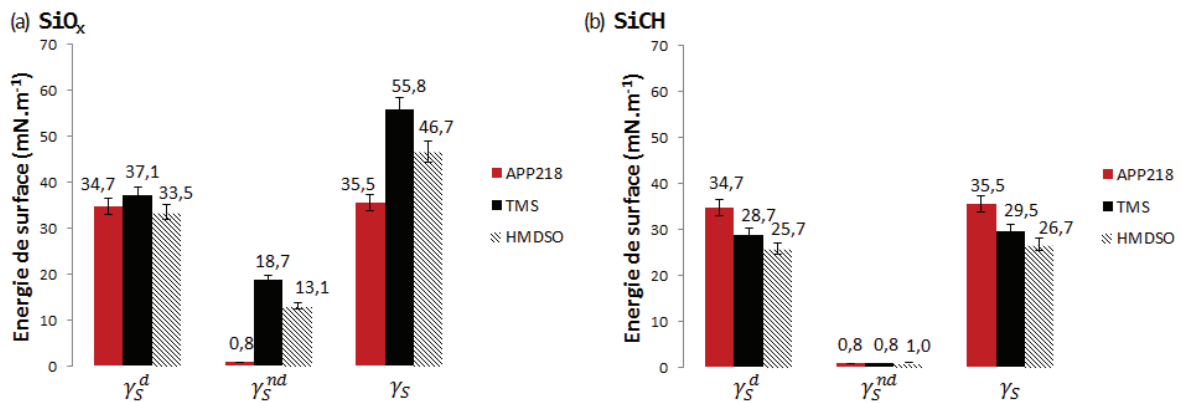


Figure III - 15 : Diagrammes représentant les composantes dispersive et non dispersive des énergies de surface du film APP218 et du film APP218 revêtu des monocouches de type (a)  $\text{SiO}_x$  et (b)  $\text{SiCH}$

Les énergies de surface des supports M312 (face PET) et APP218 (face à base de PP) que nous avons calculées sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature pour ces deux matériaux.<sup>14,15</sup>

Les évolutions d'énergie de surface consécutives au traitement de surface sont similaires pour les deux substrats.

Pour les deux films polymères, on constate que l'énergie de surface du substrat  $\gamma_s$  augmente dans le cas du dépôt  $\text{SiO}_x$  du fait de l'augmentation de la composante non dispersive de l'énergie de surface. C'est l'incorporation d'atomes d'oxygène par le biais du dépôt qui permet ce phénomène. On constate que l'utilisation du TMS permet une plus grande augmentation de  $\gamma_s$ .

Dans les Figure III - 14b et Figure III - 15b qui résument les résultats obtenus sur les substrats revêtus par un dépôt de type  $\text{SiCH}$ , on observe essentiellement une diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface qui induit une diminution de l'énergie de surface après dépôt  $\text{SiCH}$ . C'est la présence de fonctions apolaires (atomes de carbone et d'hydrogène) qui est responsable de ce changement.

Pour un substrat donné, l'incidence de la nature du précurseur semble légèrement plus marquée pour les dépôts de type céramique.

Par ailleurs, en comparant les valeurs des énergies de surface obtenues pour les substrats polymères avec celles obtenues pour les wafers (Tableau III - 9), on constate que celles-ci ne sont pas

parfaitement indépendantes de la nature du substrat mais restent du même ordre de grandeur. Ceci est lié à l'incertitude des mesures des angles de contact et probablement aussi à un effet de la topographie de surface. Nous avons en effet vu que la rugosité n'est pas identique selon les substrats.

**Tableau III - 9 : Valeurs des énergies de surface  $\gamma_s$  pour les différents supports revêtus par les monocouches**

	SiO <sub>x</sub> - TMS	SiO <sub>x</sub> - HMDSO	SiCH - TMS	SiCH - HMDSO
$\gamma_s$ Wafer (mN.m <sup>-1</sup> )	59,9	40,2	25,3	24,1
$\gamma_s$ Film M312 (mN.m <sup>-1</sup> )	62,5	54,2	32,9	30,2
$\gamma_s$ Film APP218 (mN.m <sup>-1</sup> )	55,8	46,7	29,5	26,7

### III.A.3. Conclusions

Dans cette partie nous avons caractérisé en termes de structure et morphologie deux types de monocouches, la première de type céramique et l'autre de type SiCH. L'influence de deux précurseurs, le TMS et le HMDSO, a été étudiée. La caractérisation a en premier lieu été effectuée sur wafer puis sur les substrats polymères que nous avons choisis pour l'application visée dans le projet POLYBIO.

Le précurseur TMS conduit à des dépôts plus homogènes et plus réguliers que le HMDSO.

Par ailleurs les dépôts de type SiCH sont moins réguliers et moins denses que les dépôts de type céramique. La composition de ces derniers s'approche de l'oxyde de silicium stœchiométrique.

Nous avons vu que les énergies de surface des différents dépôts dépendaient de la nature du substrat mais restaient néanmoins assez similaires. Les énergies de surface sont plus élevées pour les dépôts SiO<sub>x</sub> pour tous les supports du fait de la présence d'une plus grande proportion d'oxygène.

La suite de ce paragraphe consiste en l'étude des propriétés de transport des films multicouches M312 et APP218 traités en surface pas les différentes monocouches.

### III.B. Etude des propriétés de transport initiales des substrats polymères revêtus

Le dépôt de couches minces organosiliciées sur des substrats polymères permet, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, d'améliorer les propriétés barrière des matériaux. Différents facteurs peuvent intervenir sur les phénomènes de transport de matériaux traités en surface tels que la nature du dépôt, l'épaisseur du dépôt, la nature du substrat... Ce paragraphe consiste en l'étude des propriétés de transport des films multicouches revêtus par les différentes monocouches que nous venons de caractériser. Il nous permettra de discuter de l'influence des différents paramètres que nous avons pu faire varier et de positionner également nos résultats par rapport à ceux relevés dans la littérature.

### III.B.1. Influence du précurseur et du type de dépôt

Nous avons étudié la perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène du film M312 traité en surface pour les deux types de précurseurs, TMS et HMDSO, et les deux types de monocouches SiO<sub>x</sub> et SiCH. On rappelle que l'épaisseur des dépôts SiO<sub>x</sub> est de 197 nm, et celle des dépôts de type SiCH de 66 nm.

Afin de quantifier l'apport des traitements de surface pour les propriétés barrière, nous avons choisi de raisonner en termes de flux relatif :

$$Flux_{relatif} = Flux_{mesuré\ sur\ substrat\ traité} / Flux_{mesuré\ sur\ substrat\ polymère}$$

Équation III - 5

La Figure III - 16 et le Tableau III - 10 résument les résultats obtenus pour chaque échantillon (avec une incertitude de +/- 10%).

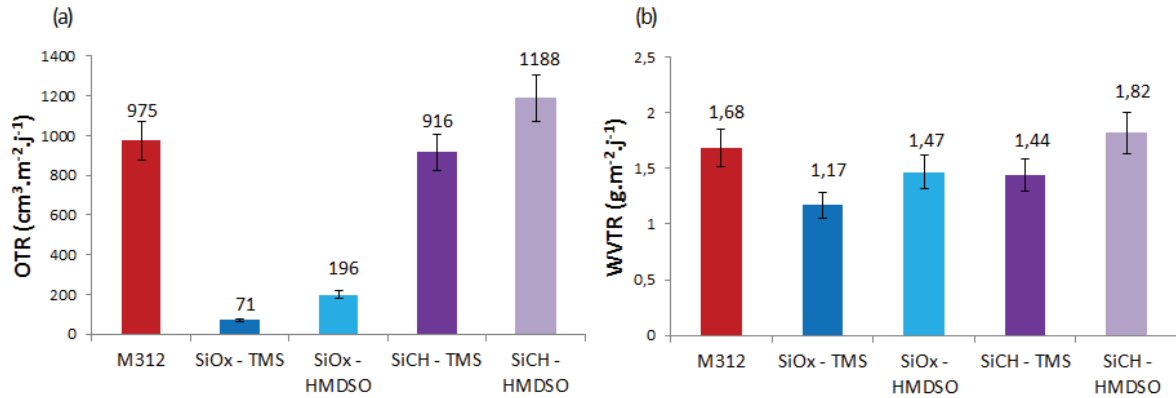


Figure III - 16 : (a) Flux d'oxygène et (b) Flux de vapeur d'eau traversant le substrat polymère M312 initial et le substrat polymère M312 recouvert des différentes monocouches

Tableau III - 10 : Valeurs des flux relatifs ( $Flux_{mesuré\ sur\ substrat\ traité} / Flux_{mesuré\ sur\ substrat\ polymère\ initial}$ )

	SiO <sub>x</sub>		SiCH	
	TMS	HMDSO	TMS	HMDSO
OTR/OTR <sub>polymère</sub>	<b>0,07</b>	0,20	0,94	1,21
WVTR/WVTR <sub>polymère</sub>	0,70	0,88	0,86	1,08

Les dépôts céramiques sont plus efficaces que les dépôts de SiCH sur les propriétés barrière à la vapeur d'eau pour un précurseur donné. La réduction maximale de flux est de 30% pour le dépôt SiO<sub>x</sub> réalisé avec le précurseur TMS.

Les propriétés barrière à l'oxygène (Figure III - 16a) sont également meilleures pour les dépôts SiO<sub>x</sub> que pour les dépôts SiCH qui n'apportent pas d'amélioration. Les travaux de Walker *et al.*<sup>10</sup> ainsi que

ceux de Deilmann *et al.*<sup>7</sup> ont montré que les dépôts de type SiCH ne représentent pas une barrière contre la diffusion de petites molécules.

On observe également que les couches réalisées à partir du TMS induisent de meilleures performances. Le dépôt SiO<sub>x</sub> – TMS permet de diviser l'OTR par un facteur 13, contre un facteur 5 pour le dépôt céramique réalisé à partir du HMDSO. Ceci peut être expliqué par le fait que les revêtements préparés à partir du TMS sont plus homogènes et plus réguliers comme on a pu le voir en AFM précédemment que ceux élaborés avec le HMDSO qui présentent une rugosité supérieure. Les études d'Erlat *et al.*<sup>1</sup> ont fait le lien entre rugosité et propriétés barrière à l'oxygène de dépôts SiO<sub>x</sub> sur du PET : une rugosité élevée semble affecter les propriétés barrière (Figure III - 17).

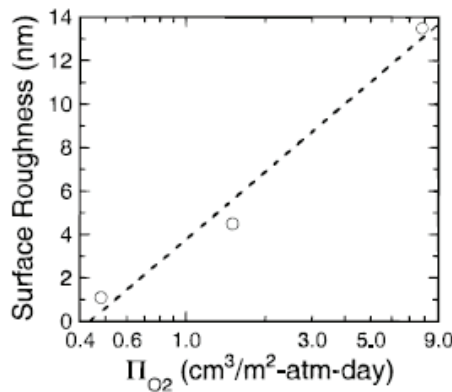


Figure III - 17 : Rugosité de surface en fonction du flux d'oxygène<sup>1</sup>

Afin de mieux mettre en évidence les gains de propriétés barrière des échantillons pour chacune des molécules étudiées (H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>), nous avons choisi de représenter le flux d'oxygène OTR en fonction du flux de vapeur d'eau WVTR (Figure III - 18). Cette représentation nous permet de conclure d'une part que les dépôts de type SiO<sub>x</sub> présentent de meilleures propriétés barrière, et d'autre part que le précurseur TMS permet d'obtenir de meilleurs résultats et ce pour les deux molécules diffusantes considérées.

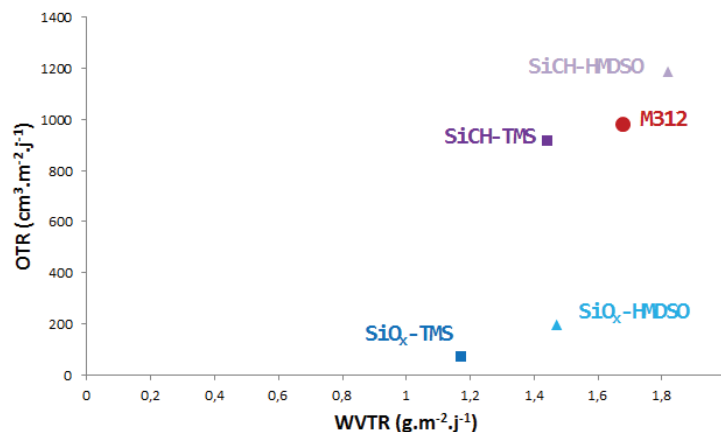


Figure III - 18 : Flux d'oxygène en fonction du flux de vapeur d'eau du film M312 seul et du film M312 recouvert des différentes monocouches

Erlat *et al.*<sup>1</sup> ont montré que bien que l'oxygène et l'eau ont des propriétés différentes, les dépôts de type  $\text{SiO}_x$  sur des substrats PET constituent d'excellentes barrières contre les deux types de molécules diffusantes. Dans notre cas, pour le support considéré, le gain de propriétés barrière est plus élevé pour l'oxygène.

Cette première étape de caractérisation morphologique et fonctionnelle nous a permis de faire le choix d'un monomère pour la suite des dépôts : en effet, le TMS conduit à des dépôts plus homogènes et plus efficaces en termes de propriétés barrière que ceux préparés par le HMDSO. Pour la suite de ce travail, nous allons nous focaliser sur les couches minces siliciées préparées à base de TMS et approfondir l'étude de leur comportement après différentes sollicitations (thermique ou mécanique).

### III.B.2. Influence de la nature du substrat

La qualité des dépôts plasma et par conséquent les propriétés barrière qu'ils vont conférer peuvent dépendre de la nature du substrat. En effet, suivant les fonctions présentes en surface, les dépôts vont plus ou moins adhérer, et assurer l'imperméabilité du matériau.

Nous avons voulu voir si, pour un précurseur fixé, les monocouches déposées sur le support APP218 (face de nature polyoléfine en surface) apportent des propriétés de transport différentes de celles observées quand elles sont déposées sur les films de M312.

La Figure III - 19 et la Figure III - 20 résument les valeurs de flux de vapeur d'eau et d'oxygène mesurées pour les deux substrats polymères initiaux et les films recouverts des monocouches préparées à partir du TMS.

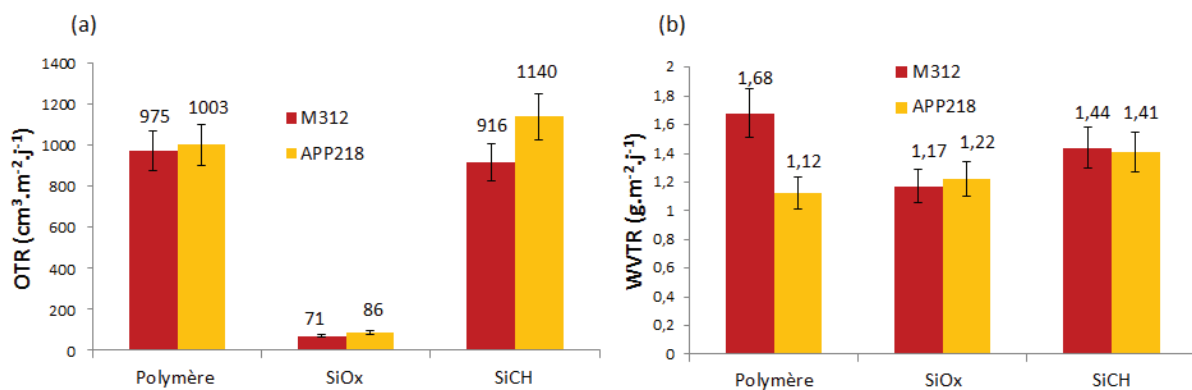


Figure III - 19 : Comparaison des (a) OTR et (b) WVTR des films polymères initiaux et des films recouverts des monocouches préparées à base de TMS (incertitude +/- 10%)

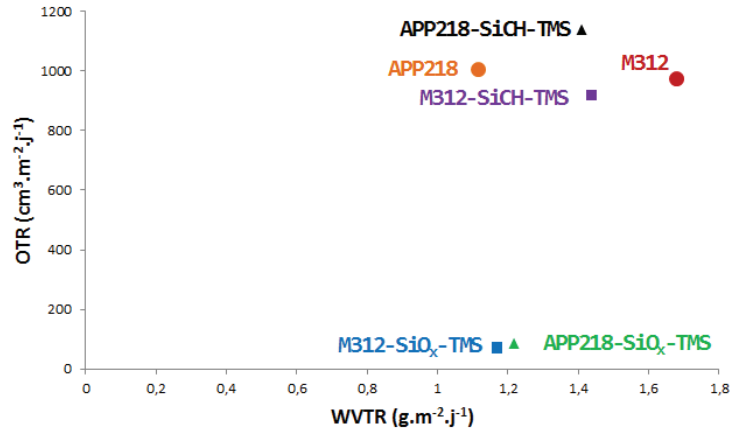


Figure III - 20 : Flux d'oxygène en fonction du flux de vapeur d'eau des films multicouches initiaux et des films polymères recouverts des différentes monocouches réalisées à partir du TMS

Si on s'intéresse aux mesures de WVTR (Figure III - 19b), on constate qu'on tend vers des valeurs similaires pour les deux matériaux et ce en dépit des propriétés de transport à la vapeur d'eau initiales différentes des deux substrats. Il en va de même pour l'oxygène (Figure III - 19a).

Là encore, la couche céramique apporte la plus importante augmentation des propriétés barrière.

### III.B.3. Influence de l'épaisseur de la couche SiO<sub>x</sub>

Nous avons vu dans la partie bibliographique que l'augmentation de l'épaisseur des dépôts de type SiO<sub>x</sub> apporte une amélioration des propriétés barrière jusqu'à atteindre une valeur critique où la couche peut présenter des défauts affectant ces mêmes propriétés.

Nous avons comparé en termes de propriétés de transport un dépôt céramique de 197 nm et un dépôt céramique de 400 nm sur le film polymère M312 (Figure III - 21).

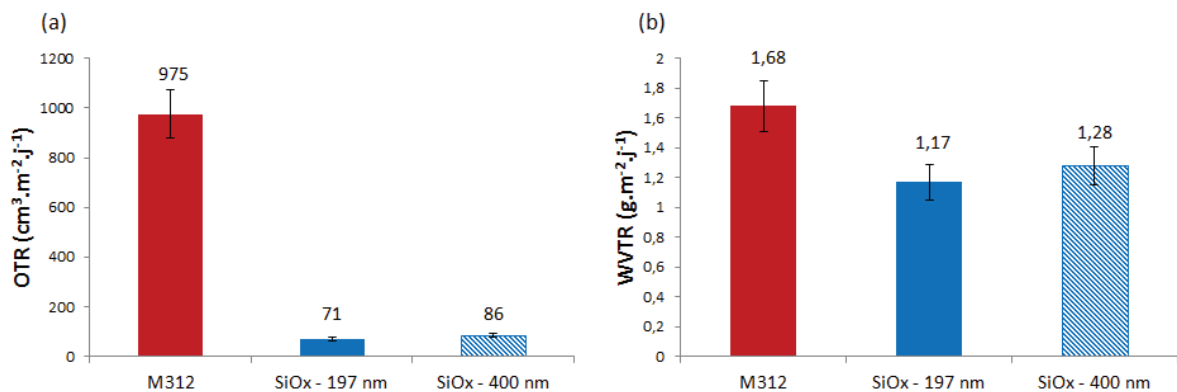


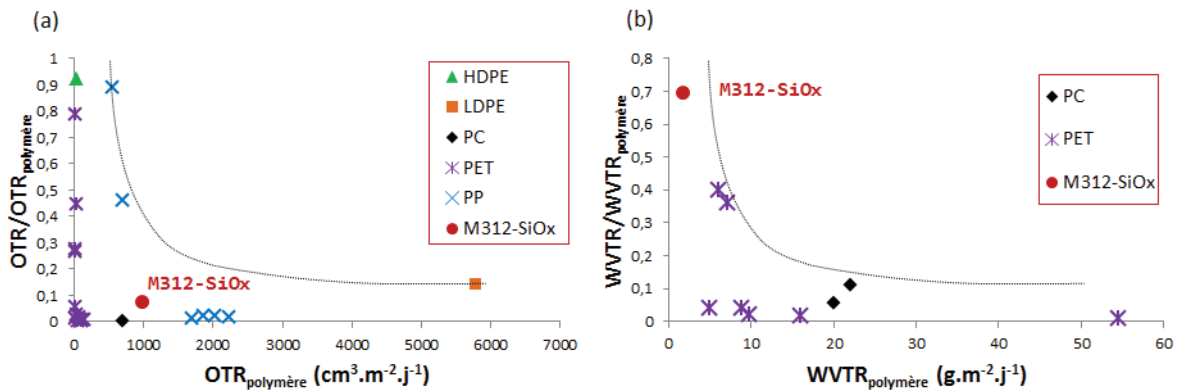
Figure III - 21 : Comparaison des (a) OTR et (b) WVTR du film M312 et du film M312 recouvert de couches SiO<sub>x</sub> de différentes épaisseurs (incertitude +/- 10%)

Nous constatons que dans la gamme d'épaisseur étudiée, il n'y a pas de différence significative des propriétés barrière. Dans la littérature, on a observé une perte des propriétés barrière pour des épaisseurs plus faibles (autour de 100 nm<sup>16,17</sup>) que celles utilisées dans notre étude.

Une étude plus poussée à propos de l'influence de l'épaisseur sur les propriétés de transport devrait être envisagée pour des dépôts plus minces afin de voir si on observe de meilleures performances barrière que celles que nous avons obtenues.

#### III.B.4. Positionnement des performances de nos matériaux vis-à-vis des données de la littérature

Les deux graphiques présentés en Figure III - 22 permettent de comparer les propriétés barrière de l'échantillon qui donne les meilleures performances (à savoir le film M312 recouvert du dépôt  $\text{SiO}_x$  réalisé à partir du précurseur TMS) aux performances de différents substrats polymères revêtus d'un dépôt de type  $\text{SiO}_x$ . Les graphiques proposés représentent les flux relatifs en  $\text{O}_2$  (Figure III - 22a) ou  $\text{H}_2\text{O}$  (Figure III - 22b) (flux du substrat revêtu/flux du substrat initial) en fonction du flux mesuré sur le substrat non revêtu.



Dans tous les cas, on observe des allures de courbe de type décroissance avec des flux relatifs d'autant plus faibles que la perméabilité initiale du substrat est élevée.

Si on s'intéresse en premier lieu aux propriétés de transport d'oxygène (Figure III - 22a), on constate que les données relatives à notre matériau revêtu se situent dans la même gamme de gains de propriétés barrière que les matériaux reportés dans la littérature.

En ce qui concerne les flux de vapeur d'eau (Figure III - 22b), on constate que la valeur de flux relatif qu'on observe sur notre film revêtu est élevée. On rappelle que le film multicouches M312 est essentiellement constitué de polyoléfines, la couche PET externe est très fine par rapport à l'épaisseur globale. Ainsi, le film M312 est déjà, de par sa nature fortement apolaire, une bonne barrière aux molécules d'eau. Les gains de propriétés sont alors plus faibles que pour des matériaux tels que le PET seul ou le poly(carbonate).

Par ailleurs, aucun effet de l'épaisseur de la couche  $\text{SiO}_x$  déposée n'est mis en évidence sur l'amélioration des propriétés barrière par ce graphique qui a été bâti à partir de résultats obtenus pour des épaisseurs de dépôt différentes.



### III.C. Influence de sollicitations ou post traitements appliqués sur films revêtus sur les propriétés de transport

#### III.C.1. Influence d'un traitement thermique

Les contenants destinés à un usage biomédical et pharmaceutique doivent subir un traitement de stérilisation à 121°C pendant 20 min à l'autoclave. Nous avons donc soumis le substrat polymère M312 ainsi que des films M312 recouverts des monocouches SiO<sub>x</sub> et SiCH réalisées à partir du monomère TMS à un traitement thermique en étuve de 121°C durant 20 minutes.

Sur la Figure III - 23 sont reportées les valeurs de flux d'oxygène et de vapeur d'eau initiaux et après le traitement thermique simulant le cycle thermique de stérilisation.

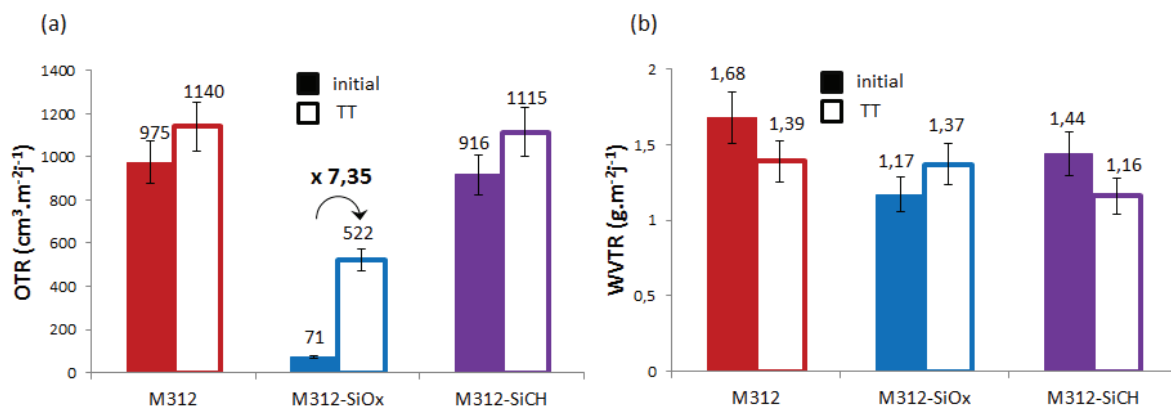


Figure III - 23 : Comparaison des (a) OTR et (b) WVTR avant (initiaux) et après traitement thermique (TT) (incertitude +/- 10%)

On constate que le traitement thermique a une influence négative sur les propriétés barrière, particulièrement sur les dépôts de type SiO<sub>x</sub> pour lesquels on observe une ré-augmentation significative des flux de vapeur d'eau et d'oxygène après traitement thermique. Cet effet est particulièrement important pour O<sub>2</sub> pour lequel le gain de propriétés barrière amené par la couche était élevé. Les dépôts SiO<sub>x</sub> sont connus pour être fragiles et sensibles à la température. Le traitement thermique entraîne probablement la création de défauts qui permettent la diffusion des molécules. Le polymère recouvert par le dépôt SiCH supporte mieux le recuit de par la morphologie du revêtement.

Le graphe suivant résume les propriétés barrière apportées par les 2 monocouches préparées à partir du TMS et montre l'influence du traitement thermique dans un graphe OTR=f(WVTR).

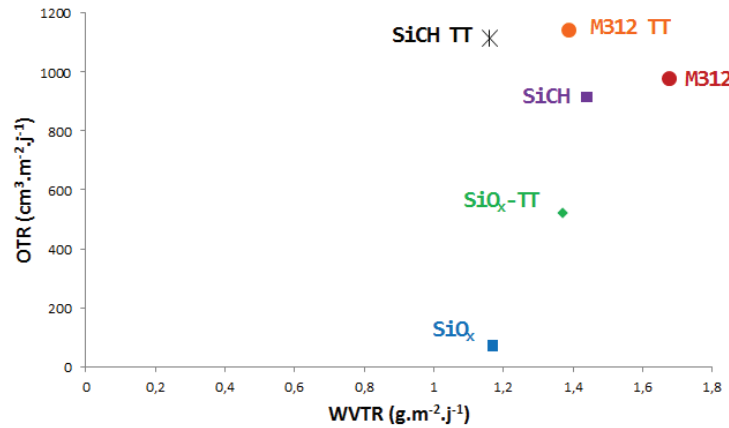


Figure III - 24 : Comparaison des propriétés barrière des matériaux initiaux avec les matériaux traités thermiquement

On constate que même après traitement thermique, et bien qu'il soit le plus affecté par cette sollicitation, le revêtement SiO<sub>x</sub> conduit à des propriétés barrière améliorées par rapport au support initial et au support traité thermiquement.

### III.C.2. Influence d'une déformation mécanique

Lorsqu'on les remplit, les poches de perfusion subissent forcément des contraintes mécaniques. Ces contraintes peuvent endommager la structure des dépôts organosiliciés. Nous avons donc décidé d'exercer une déformation uniaxiale sur les échantillons M312 et d'étudier son incidence sur les propriétés de transport.

On rappelle sur la Figure III - 25 le comportement mécanique en traction du substrat polymère M312 et du substrat revêtu du dépôt de type SiO<sub>x</sub> (la Figure III - 25b est un zoom sur le début de la courbe). Nous avons choisi de solliciter les matériaux à 50 mm.min<sup>-1</sup> jusqu'à un allongement de 2% afin de rester dans le domaine de déformation élastique.

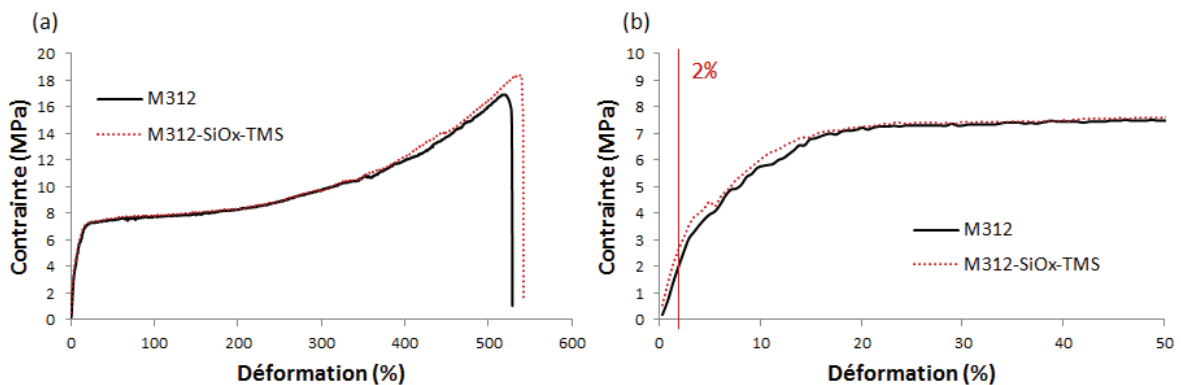


Figure III - 25 : (a) Comportement en traction du film polymère M312 et du film polymère revêtu du dépôt SiO<sub>x</sub> (vitesse de traverse 50 mm.min<sup>-1</sup>) et (b) Zoom de la courbe sur la zone de déformation 0-50%

Sur la Figure III - 26 sont reportées les valeurs de flux d'oxygène et de vapeur d'eau mesurés après sollicitation mécanique uniaxiale du film initial et des films traités par les monocouches.

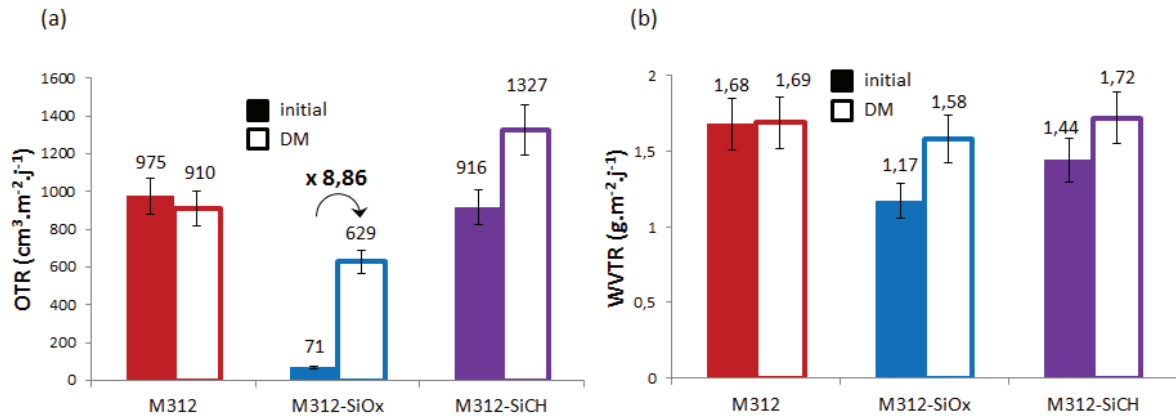


Figure III - 26 : Comparaison des (a) OTR et (b) WVTR avant (initiaux) et après déformation mécanique (DM) (incertitude  $\pm 10\%$ )

Les flux de vapeur d'eau (Figure III - 26b) ne changent pas de manière significative pour le film M312 non traité. Les films avec les dépôts monocouches voient leur perméabilité augmenter, en particulier le film recouvert de SiO<sub>x</sub>.

Les films traités en surface subissent une forte perte des propriétés barrière à l'oxygène après sollicitation mécanique, notamment le film recouvert de la couche céramique dont le flux est multiplié par 8,86 contre 1,45 pour le film recouvert du dépôt SiCH.

Le graphe suivant résume les résultats obtenus pour les monocouches réalisés à partir du TMS dans une représentation OTR vs WVTR (Figure III - 27).

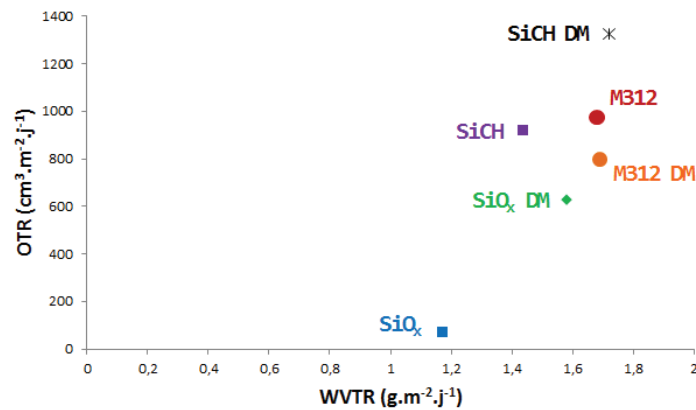


Figure III - 27 : Comparaison des propriétés barrière des matériaux initiaux avec les matériaux ayant subi une déformation mécanique

On perd beaucoup d'efficacité de la couche SiO<sub>x</sub> après sollicitation mécanique, même pour des sollicitations restant faibles.

### III.C.3. Conclusions sur les post-traitements

Pour l'application visée dans le projet POLYBIO, les films souples traités en surface vont devoir subir un traitement de stérilisation et des déformations mécaniques. Les dépôts de type SiCH supportent mieux les post-traitements que les dépôts céramiques, qui sont trop fragiles. La perte des propriétés barrière est nettement supérieure lorsque le substrat polymère est revêtu d'une monocouche SiO<sub>x</sub>. On constate qu'une déformation mécanique, même de faible intensité, entraîne une plus grande diminution des propriétés barrière que le traitement thermique à 121°C en étuve.

### III.D. Conclusions sur les monocouches

La première partie de nos travaux sur les dépôts organosiliciés a consisté à caractériser des monocouches de type SiO<sub>x</sub> et SiCH. Ces deux revêtements diffèrent par leur structure chimique et leur morphologie. Le premier, se rapprochant des céramiques, comprend une forte concentration en atomes d'oxygène qui lui confèrent un caractère polaire ; il présente une morphologie dense et régulière. Le dépôt SiCH quant à lui est apolaire, montre une morphologie plus grossière, moins dense. Cette différence structurale et morphologique a des conséquences sur les propriétés de transport des matériaux revêtus. En effet, les dépôts SiO<sub>x</sub> confèrent de bonnes propriétés barrière aux petites molécules, contrairement aux dépôts SiCH. La diminution de l'OTR peut atteindre 90%, et celle du WVTR 30% (contre 6% et 14%).

Nous avons également étudié l'influence du précurseur engagé dans la formation des dépôts. Deux précurseurs ont été utilisés, le TMS et le HMDSO. Nous avons pu constater que le TMS entraînait la formation de monocouches plus homogènes, et par conséquent permettait d'avoir de meilleures propriétés barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène. C'est pourquoi nous avons choisi de poursuivre notre étude avec ce monomère.

L'influence de l'épaisseur du dépôt céramique et de la nature du substrat a été étudiée. Dans la gamme d'épaisseurs étudiée (de 197 à 400 nm), nous n'avons pas observé de changement significatif des propriétés barrière. Les propriétés de transport sont similaires pour les deux substrats polymère étudiés, bien que le dépôt ait été effectué sur des surfaces de polarité différentes. Les résultats obtenus sont conformes à ceux que l'on trouve dans la littérature.

Enfin, nous avons soumis les échantillons à un traitement thermique ainsi qu'à une déformation mécanique et observé les conséquences de ces post-traitements sur la perméabilité. Les films polymères recouverts du dépôt SiCH sont moins sensibles à ces sollicitations que les dépôts céramiques. Il semble donc intéressant d'associer des couches de différentes natures pour voir si des synergies de propriétés peuvent alors être observées.

La suite de ce chapitre s'attachera à l'étude de dépôts multicouches réalisés à partir du précurseur TMS, dans le but d'obtenir des dépôts ayant des propriétés barrière efficaces et une bonne résistance aux post-traitements.

## IV. Etude des dépôts multicouches

L'association de couches céramiques avec des couches dites « polymériques » permet au dépôt plasma de combiner stabilité et efficacité barrière. En effet, nous avons vu dans la littérature que les

couches  $\text{SiO}_x$  présentaient une certaine fragilité, confirmée par notre étude, et que leur association avec des couches  $\text{SiCH}$  permettait une meilleure résistance des dépôts, notamment lorsque la couche  $\text{SiCH}$  est en contact avec le polymère et en couche externe pour conserver les propriétés barrière.<sup>4,6,30</sup> Les études se basent souvent sur des couches  $\text{SiO}_x$  d'épaisseurs plus fines que les couches  $\text{SiCH}$  du fait de la fragilité des couches céramiques.

Ces successions de dépôts peuvent être réalisés à partir du même précurseur en faisant varier la teneur en oxygène au cours du process.

Nous nous sommes intéressés à deux types d'empilements, schématisés dans la Figure III - 28.

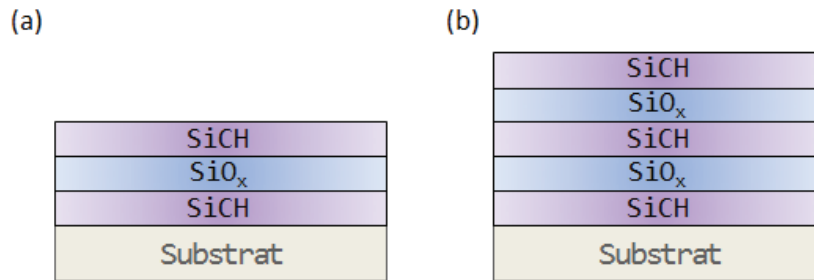


Figure III - 28 : Représentation schématique des deux types d'empilements étudiés : (a) 3 couches et (b) 5 couches

#### IV.A. Mesures des épaisseurs dans les empilements

L'épaisseur des empilements multicouches déposés sur les supports en silicium a pu être déterminée grâce à des profils d'abrasion réalisés en XPS.

Comme nous l'avons vu précédemment, les profils d'abrasion ont d'abord été effectués sur les monocouches seules. Ceci a permis de déterminer le temps d'abrasion nécessaire pour chacune des monocouches dont l'épaisseur a été mesurée par profilométrie (paragraphe III.A.1.). Ces résultats ont été extrapolés sur les profils d'abrasion des empilements afin de déterminer les épaisseurs de chaque couche.

La Figure III - 29 et la Figure III - 30 montrent les profils d'abrasion obtenus pour chaque dépôt multicouches ainsi que les épaisseurs déterminées.

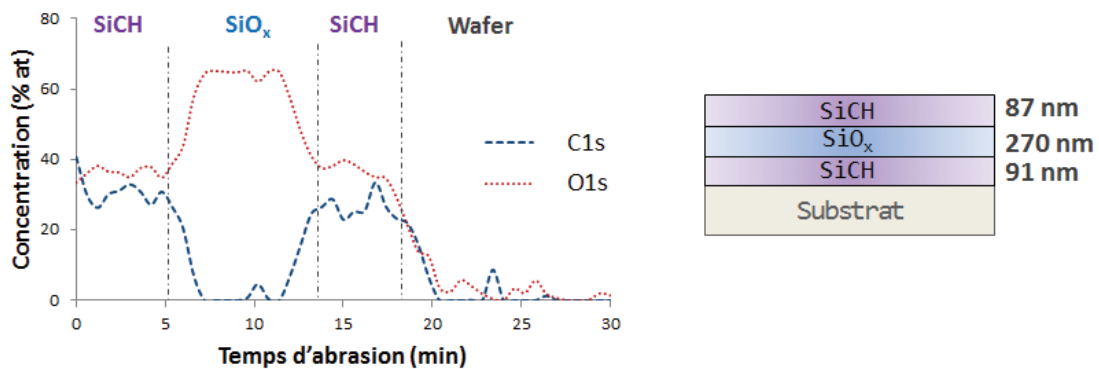


Figure III - 29 : Profil XPS de concentration en C et O en fonction du temps d'abrasion pour l'empilement 3 couches

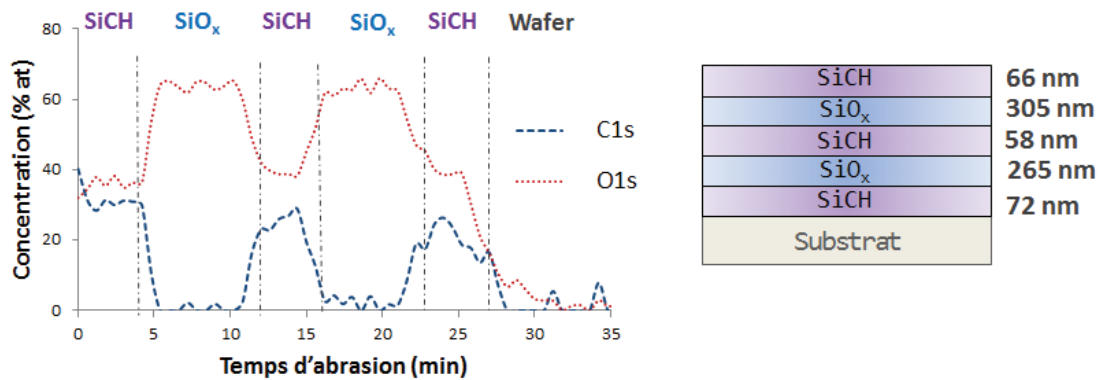


Figure III - 30 : Profil XPS de concentration en C et O en fonction du temps d'abrasion pour l'empilement 5 couches

Pour les deux types d'empilements, les épaisseurs des couches SiO<sub>x</sub> et SiCH restent respectivement du même ordre de grandeur. Les couches SiO<sub>x</sub> sont plus épaisses que les couches SiCH, ce qui ne correspond pas aux configurations classiques reportées dans la littérature mais cela laisse entrevoir des marges d'optimisation ultérieure des dépôts. Dans toute cette partie, nous comparerons principalement les résultats apportés par ces dépôts multicouches à ceux obtenus pour la monocouche céramique. On rappelle que l'épaisseur des monocouches est de 197 nm et que l'étude de l'influence de l'épaisseur menée sur le dépôt SiO<sub>x</sub> a montré une quasi constance des propriétés dans la gamme 197-400 nm.

#### IV.B. Observation de la surface des dépôts par AFM

Les observations ont été effectuées sur des dépôts réalisés sur wafer de silicium pour minimiser l'impact de la topographie du substrat. La Figure III - 31 présente les images AFM des dépôts monocouches SiO<sub>x</sub> et SiCH et des empilements. Les valeurs de rugosité sont représentées dans le Tableau III - 11.

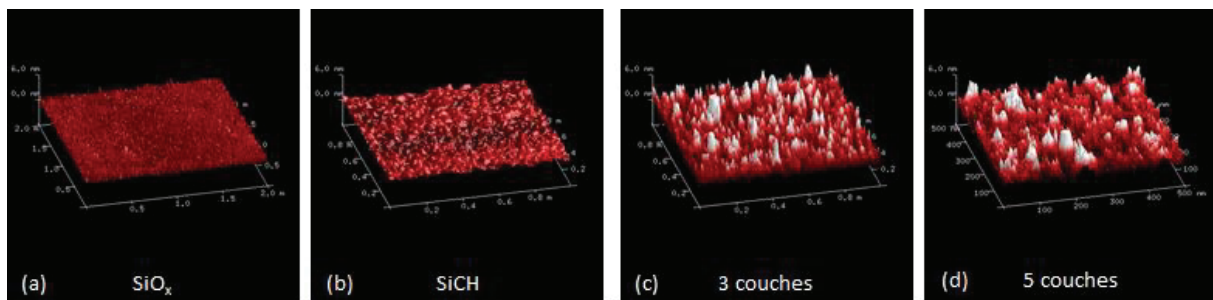


Figure III - 31 : Observations AFM des couches déposées sur les wafers en silicium : (a) SiO<sub>x</sub>, (b) SiCH, (c) 3 couches et (d) 5 couches

**Tableau III - 11 : Valeurs des rugosités  $R_a$**

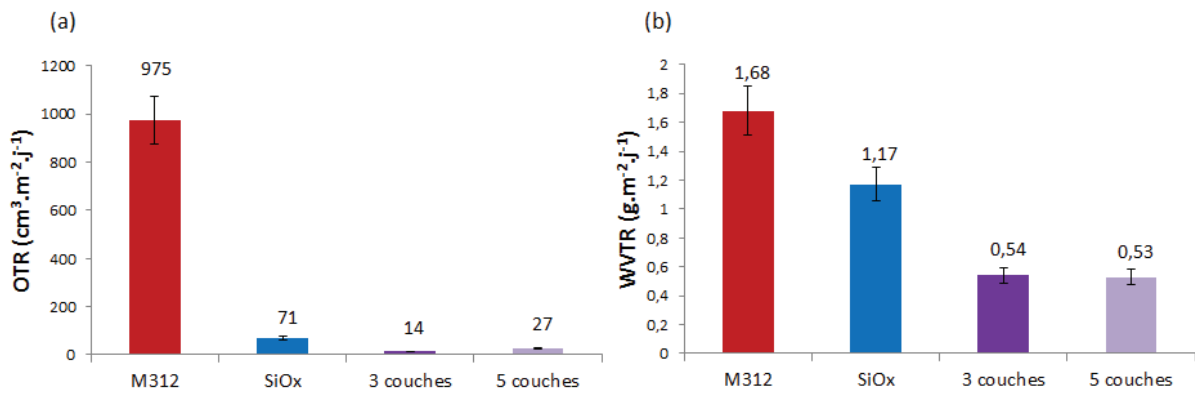
	SiOx	SiCH	3 couches	5 couches
$R_a$ (nm)	0,373	0,315	1,05	1,16

On constate que les rugosités des deux empilements sont identiques et supérieures à celles obtenues sur chacune des monocouches.

#### IV.C. Etude des propriétés de transport induites par le dépôt d'empilements

##### IV.C.1. Propriétés initiales

Nous avons dans un premier temps étudié les flux d'oxygène et de vapeur d'eau du film M312 et du film M312 revêtu par les deux sortes d'empilements. La Figure III - 32 résume les valeurs obtenues pour les empilements en comparaison de celles obtenues pour la monocouche SiO<sub>x</sub>. Le Tableau III - 12 résume les valeurs des flux relatifs observés.



**Figure III - 32 : Comparaison des (a) OTR et (b) WVTR du film revêtu par la monocouche SiO<sub>x</sub> avec ceux des substrats revêtus par les empilements (incertitude +/- 10%)**

**Tableau III - 12 : Valeurs des flux relatifs ( $\text{Flux}_{\text{mesuré sur substrat traité}}/\text{Flux}_{\text{mesuré sur substrat polymère}}$ )**

	SiO <sub>x</sub>	3 couches	5 couches
$\text{OTR}/\text{OTR}_{\text{polymère}}$	0,07	0,01	0,03
$\text{WVTR}/\text{WVTR}_{\text{polymère}}$	0,70	0,32	0,31

On voit que les assemblages multicouches apportent de meilleures propriétés barrière que les monocouches. Par exemple, le flux relatif  $\text{OTR}/\text{OTR}_{\text{polymère}}$  est de 0,01 avec le dépôt 3 couches. L'ajout de couches supplémentaires ne conduit pas à des variations significatives des propriétés.

Le graphe suivant (Figure III - 33) permet de situer les différents dépôts que nous avons étudiés les uns par rapport aux autres en termes d'efficacité barrière. L'axe correspondant aux valeurs des OTR est en échelle logarithmique.

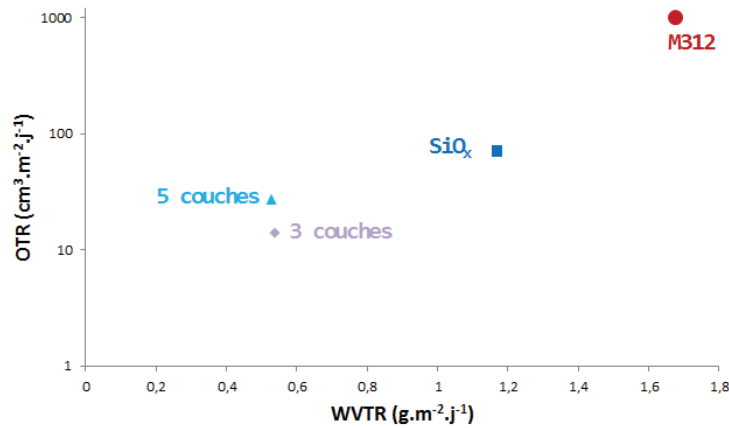


Figure III - 33 : Comparaison des propriétés barrière des monocouches et des empilements

L'association des deux types de monocouches SiO<sub>x</sub> et SiCH permet une amélioration considérable de l'imperméabilité, en comparaison de la couche SiO<sub>x</sub>.

#### IV.C.2. Influence de la nature du substrat sur les propriétés de transport

Comme nous l'avons fait dans le paragraphe concernant les monocouches, nous avons décidé de comparer l'influence des dépôts multicouches sur le film APP218 qui présente une surface plus apolaire que le M312.

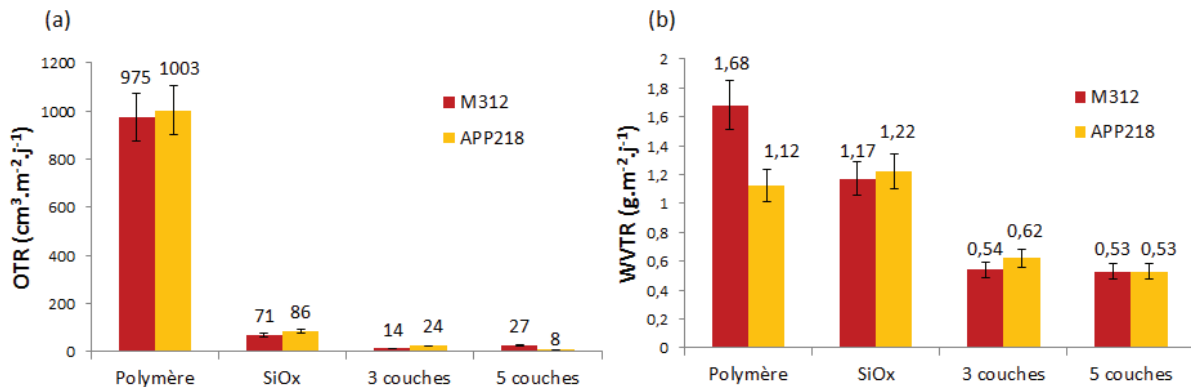


Figure III - 34 : Comparaison des (a) OTR et (b) WVTR des deux films polymères M312 et APP218 et des deux films traités en surface par la monocouche céramique et les empilements (incertitude +/- 10%)

La Figure III - 34b relative aux flux de vapeur d'eau montre que contrairement aux dépôts monocouches, les empilements multicouches sur le film APP218 permettent une amélioration significative des propriétés barrière ( $WVTR_{polymère} = 0,47$  pour l'empilement 5 couches).



Les gains sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour le film M312. Les dépôts multicouches sur le film APP218 permettent également un gain de propriétés barrière à l'oxygène plus important que la monocouche céramique seule.

#### IV.C.3. Influence d'un traitement thermique

Nous avons vu précédemment qu'un traitement thermique pouvait affecter de façon importante les dépôts de type oxyde de silicium. C'est pourquoi nous avons voulu voir si le fait d'associer ces couches fragiles avec des revêtements SiCH plus résistants, plus flexibles, permettait une meilleure conservation des propriétés barrière.

Les échantillons M312 recouverts de chacun des multicouches ont été portés à 121°C pendant 20 minutes à l'étuve.

La Figure III - 35 et la Figure III - 36 récapitulent les résultats obtenus pour les différents dépôts après traitement thermique.

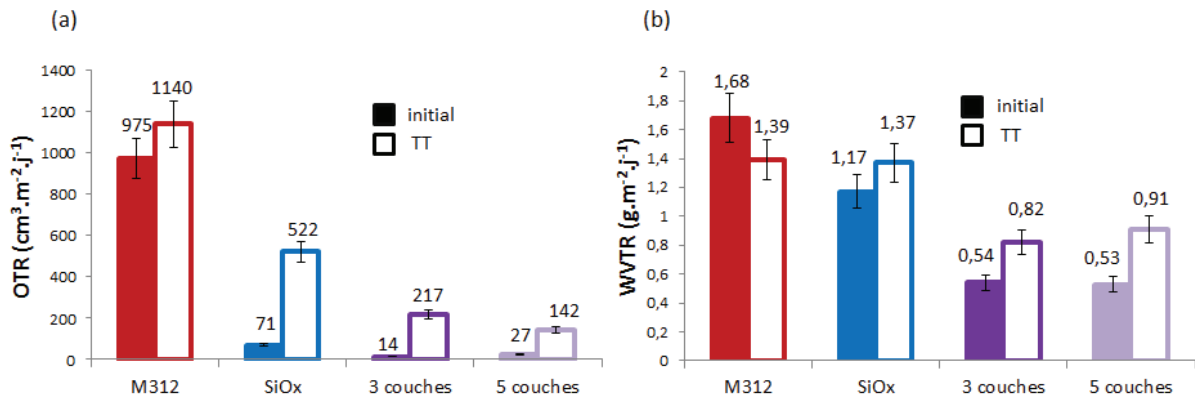


Figure III - 35 : Comparaison des (a) OTR et (b) WVTR avant (initiaux) et après traitement thermique (TT) (incertitude +/- 10%)

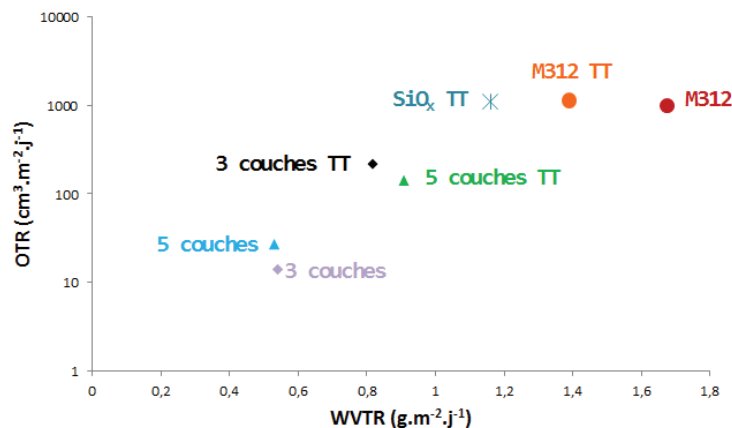


Figure III - 36 : Comparaison des propriétés barrière des matériaux initiaux avec les matériaux traités thermiquement

On voit que les propriétés barrière des films recouverts des 2 types d'empilements sont affectées par le traitement thermique, néanmoins, les valeurs de perméabilité mesurées sont toujours inférieures à celles de la monocouche céramique traitée thermiquement. Les valeurs de  $\text{Flux}/\text{Flux}_{\text{polymère}}$  correspondant au film recouvert de l'empilement 5 couches pour l'oxygène et la vapeur d'eau après traitement thermique sont respectivement de 0,12 et de 0,54.

#### IV.C.4. Influence d'une déformation mécanique

Comme nous l'avons fait précédemment avec les monocouches, nous avons soumis les films M312 recouverts des empilements à une sollicitation de traction uniaxiale (allongement de 2%)

Les résultats des propriétés de transport d'oxygène et de vapeur d'eau sont donnés dans et la Figure III - 37 et la Figure III - 38.

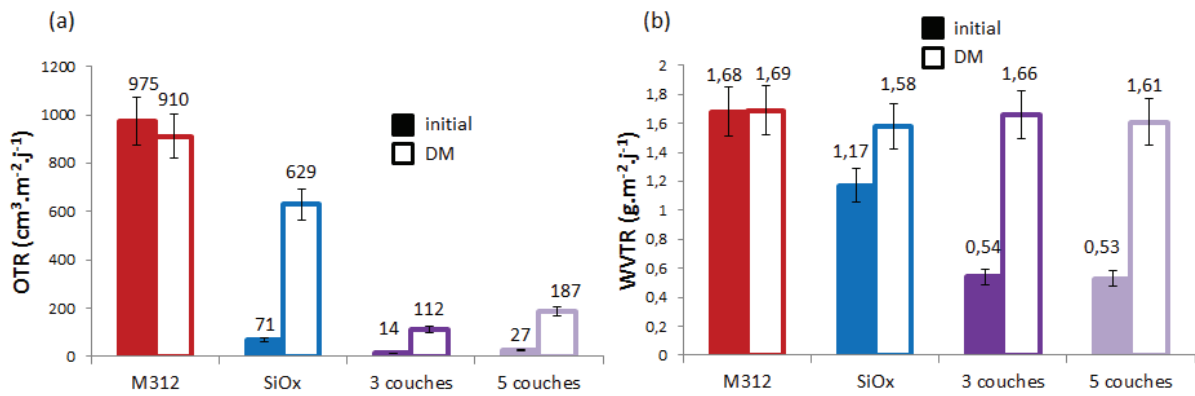


Figure III - 37 : Comparaison des (a) OTR et (b) WVTR avant (initiaux) et après sollicitation mécanique (DM) (incertitude +/- 10%)

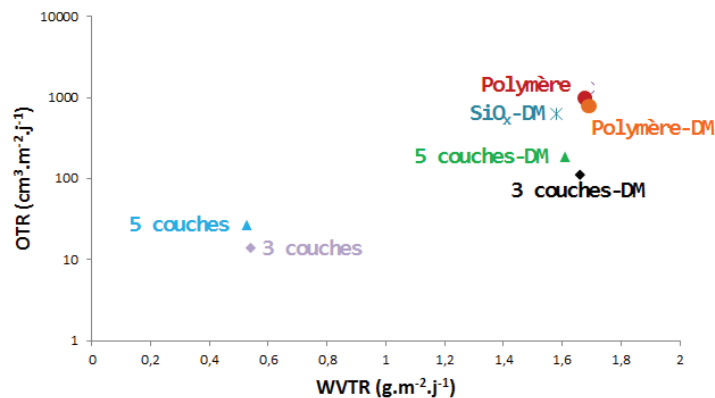


Figure III - 38 : Comparaison des propriétés barrière des matériaux initiaux avec les matériaux ayant subi une déformation mécanique

La sollicitation mécanique affecte les dépôts multicouches de manière assez importante. Cependant, sur la Figure III - 38 qui résume les propriétés de transport, on voit que les valeurs de flux à l'oxygène sont toujours significativement inférieures à celles observées avec les monocouches ayant été étirées.

L'association des couches céramiques avec les couches SiCH permet une meilleure résistance des dépôts aux sollicitations mécaniques et par conséquent permet de conserver un gain de propriétés barrière significatif par rapport au substrat polymère référence sollicité dans les mêmes conditions.

## Conclusions - Perspectives

Ce chapitre a consisté en l'étude de couches minces organosiliciées déposées sur un film polymère souple par dépôt plasma. Les dépôts ont été effectués par la société IREIS.

Une première étude a été menée afin de déterminer la configuration de traitement la plus adéquate pour nos systèmes. Pour limiter la présence de défauts dans les couches déposées, nous avons choisi de poursuivre notre étude avec un dispositif plasma à source RF dont le porte-substrat est vertical.

Nous avons étudié les caractéristiques structurales et morphologiques de deux monocouches : une couche  $\text{SiO}_x$  céramique et une couche SiCH, chacune déposée pour deux précurseurs différents, le TMS et le HMDSO. Les deux monocouches déposées sur la face PET du film M312 conduisent à des propriétés de transport très différentes : la couche « oxyde de silicium » est très barrière alors que le dépôt SiCH n'a que peu d'effet sur la perméabilité. Nous avons vu que le précurseur TMS donne des dépôts plus homogènes et par conséquent confère de meilleures propriétés barrière au polymère. C'est ce monomère que nous avons choisi de conserver pour la suite de l'étude. Ce précurseur conduit à des propriétés barrières à  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  similaires pour les deux films polymères M312 et APP218, en dépit de la nature différente de la couche polymère (PET et polyoléfine respectivement) sur laquelle sont effectués les dépôts. Une augmentation de l'épaisseur de la couche  $\text{SiO}_x$  déposée dans la gamme d'épaisseur 197 à 400 nm ne conduit pas à une variation significative des propriétés obtenues.

Nos résultats les plus intéressants ont été positionnés par rapport à ceux relevés dans la littérature : les gains de propriétés barrière sont cohérents avec les tendances relevées à partir des résultats de la littérature. Ils sont importants pour l'oxygène et nettement plus faibles pour la vapeur d'eau. Ces évolutions peuvent être en partie reliées à la perméabilité initiale du substrat polymère que nous avons considéré pour cette étude.

Les matériaux étant soumis à un traitement de stérilisation et à des déformations mécaniques au cours du remplissage des poches, il nous a paru indispensable d'étudier les films revêtus après ce type de traitement. Des films M312 traités en surface par chacune des monocouches ont subi un traitement thermique afin d'évaluer les résistances des dépôts. De même, une déformation mécanique de faible amplitude a été mise en œuvre (traction uniaxiale). Les résultats montrent que les dépôts SiCH supportent mieux ces sollicitations que la couche  $\text{SiO}_x$ .

Nous avons alors étudié deux empilements siliciés afin d'associer les propriétés barrière de la couche céramique et la résistance du dépôt SiCH. Les combinaisons multicouches SiCH/ $\text{SiO}_x$ /SiCH et SiCH/ $\text{SiO}_x$ /SiCH/ $\text{SiO}_x$ /SiCH permettent d'obtenir de meilleures propriétés barrière que les films recouverts uniquement de la couche céramique. On n'observe pas de différences importantes entre les deux types d'empilements. Les gains de propriétés barrière par rapport au support initial sont de l'ordre de 67% pour la vapeur d'eau et de plus de 95% pour l'oxygène. Les films M312 traités par chaque type d'empilement ont subi un traitement thermique et une sollicitation mécanique. Les

propriétés barrière apportées par les empilements sont moins affectées par ces post-traitements que celles des monocouches, prouvant ainsi qu'il est judicieux d'effectuer des dépôts multicouches.

Afin de poursuivre ce travail, une optimisation en termes d'épaisseur de chacune des couches pourrait être envisagée. Nous pourrions aussi nous intéresser à l'observation de l'apparition de défauts après les différentes sollicitations. Nous pourrions également, afin de simuler le conditionnement d'une poche de perfusion, combiner la sollicitation mécanique et le traitement thermique : les effets délétères sur les propriétés barrière s'ajoutent-ils ? Enfin, l'objectif serait de faire des analyses sur les poches de perfusion finales, ayant été remplies et stérilisées afin de voir à quel point les différents dépôts supportent les conditions réelles d'utilisation.

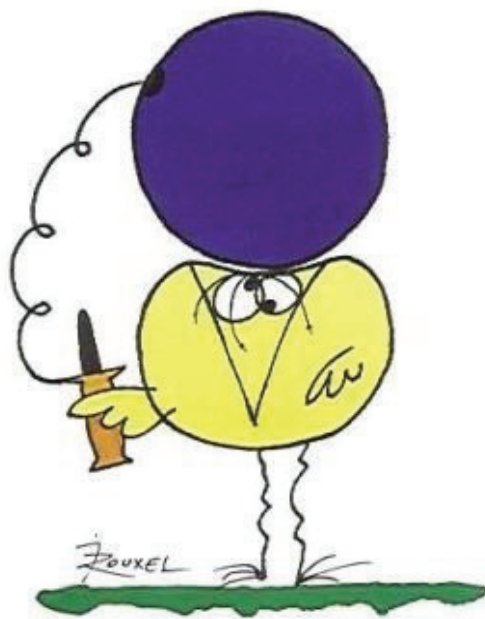
## Références bibliographiques

- 1 Erlat, A. G., Spontak, R. J., Clarke, R. P., Robinson, T. C., Haaland, P. D., Tropsha, Y., Harvey, N. G. & Vogler, E. A. SiO<sub>x</sub> Gas Barrier Coatings on Polymer Substrates: Morphology and Gas Transport Considerations. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 6047-6055 (1999).
- 2 Alexander, M. R., Short, R. D., Jones, F. R., Stollenwerk, M., Zabold, J. & Michaeli, W. An X-ray photoelectron spectroscopic investigation into the chemical structure of deposits formed from hexamethyldisiloxane/ oxygen plasmas. *Journal of Materials Science* **31**, 1879-1885 (1996).
- 3 Chatham, H. Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates. *Surface and Coatings Technology* **78**, 1-9 (1996).
- 4 Patelli, A., Vezzù, S., Zottarel, L., Menin, E., Sada, C., Martucci, A. & Costacurta, S. SiO<sub>x</sub>-Based Multilayer Barrier Coatings Produced by a Single PECVD Process. *Plasma Processes and Polymers* **6**, S665-S670 (2009).
- 5 Hegemann, D., Vohrer, U., Oehr, C. & Riedel, R. Deposition of SiO<sub>x</sub> films from O<sub>2</sub>/HMDSO plasmas. *Surface and Coatings Technology* **116-119**, 1033-1036 (1999).
- 6 Körner, L., Sonnenfeld, A., Heuberger, R., Waller, J. H., Leterrier, Y., Manson, J. A. E. & von Rohr, P. R. Oxygen permeation, mechanical and structural properties of multilayer diffusion barrier coatings on polypropylene. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 115301-115311 (2010).
- 7 Deilmann, M., Grabowski, M., Theiß, S., Bibinov, N. & Awakowicz, P. Permeation mechanisms of pulsed microwave plasma deposited silicon oxide films for food packaging applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 135207-135213 (2008).
- 8 Kim, S.-R., Choudhury, M. H., Kim, W.-H. & Kim, G.-H. Effects of argon and oxygen flow rate on water vapor barrier properties of silicon oxide coatings deposited on polyethylene terephthalate by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **518**, 1929-1934 (2010).
- 9 Wu, C.-Y., Chen, W.-C. & Liu, D.-S. Surface modification layer deposition on flexible substrates by plasma-enhanced chemical vapour deposition using tetramethylsilane-oxygen gas mixture. *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 225305-225312 (2008).
- 10 Walker, M., Meermann, F., Schneider, J., Bazzoun, K., Feichtinger, J., Schulz, A., Krämer, J. & Schumacher, U. Investigations of plasma polymerized barrier films on polymeric materials. *Surface and Coatings Technology* **200**, 947-952 (2005).
- 11 Janssen, D., De Palma, R., Verlaak, S., Heremans, P. & Dehaen, W. Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide. *Thin Solid Films* **515**, 1433-1438 (2006).
- 12 Theelen, M., Habets, D., Staemmler, L., Winands, H. & Bolt, P. Localised plasma deposition of organosilicon layers on polymer substrates. *Surface and Coatings Technology* **211**, 9-13 (2012).
- 13 Benmalek, M. & Dunlop, H. M. Inorganic coatings on polymers. *Surface and Coatings Technology* **76-77, Part 2**, 821-826 (1995).
- 14 Yang, L., Chen, J., Guo, Y. & Zhang, Z. Surface modification of a biomedical polyethylene terephthalate (PET) by air plasma. *Applied Surface Science* **255**, 4446-4451 (2009).
- 15 Balart, J., Fombuena, V., Boronat, T., Reig, M. & Balart, R. Surface modification of polypropylene substrates by UV photografting of methyl methacrylate (MMA) for improved surface wettability. *Journal of Materials Science* **47**, 2375-2383 (2012).
- 16 Leterrier, Y. Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers. *Progress in Materials Science* **48**, 1-55 (2003).
- 17 Felts, J. in *Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, 34th Annual Technical Conference*. 99-104.

- 18 Hedenqvist, M. S. & Johansson, K. S. Barrier properties of SiO<sub>x</sub>-coated polymers: multi-layer modelling and effects of mechanical folding. *Surface and Coatings Technology* **172**, 7-12 (2003).
- 19 Wu, D. S., Chen, T. N., Wu, C. C., Chiang, C. C., Chen, Y. P., Horng, R. H. & Juang, F. S. Transparent Barrier Coatings for Flexible Organic Light-Emitting Diode Applications. *Chemical Vapor Deposition* **12**, 220-224 (2006).
- 20 Howells, D. G., Henry, B. M., Leterrier, Y., Månson, J. A. E., Madocks, J. & Assender, H. E. Mechanical properties of SiO<sub>x</sub> gas barrier coatings on polyester films. *Surface and Coatings Technology* **202**, 3529-3537 (2008).
- 21 Inagaki, N., Tasaka, S. & Nakajima, T. Preparation of oxygen gas barrier polypropylene films by deposition of SiO<sub>x</sub> films plasma-polymerized from mixture of tetramethoxysilane and oxygen. *Journal of Applied Polymer Science* **78**, 2389-2397 (2000).
- 22 Liu, Z., Sun, Z., Ma, X. & Yang, C. L. Characterization of Composite SiO<sub>x</sub>/Polymer Barrier Films. *Packaging Technology and Science* **26**, 70-79 (2013).
- 23 Väsko, K., Noller, K., Mikula, M., Amberg-Schwab, S. & Weber, U. Multilayer coatings for flexible high-barrier materials. *Central European Journal of Physics* **7**, 371-378 (2009).
- 24 Fahlteich, J., Fahland, M., Schönberger, W. & Schiller, N. Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates. *Thin Solid Films* **517**, 3075-3080 (2009).
- 25 Amberg-Schwab, S., Weber, U., Burger, A., Nique, S. & Xalter, R. Development of Passive and Active Barrier Coatings on the Basis of Inorganic–Organic Polymers. *Monatsh. Chem.* **137**, 657-666 (2006).
- 26 Zhang, G., Chen, Q., He, C. & Zhang, S. The Morphology of SiO<sub>x</sub> Coated PET Film by Ultrasonic Atomic Force Microscopy and Barrier Properties. *Advanced Materials Research* **295-297**, 1600-1605 (2011).
- 27 Scopece, P., Viaro, A., Sulcis, R., Kulyk, I., Patelli, A. & Guglielmi, M. SiO<sub>x</sub>-Based Gas Barrier Coatings for Polymer Substrates by Atmospheric Pressure Plasma Jet Deposition. *Plasma Processes and Polymers* **6**, S705-S710 (2009).
- 28 Lin, M. C., Tseng, C. H., Chang, L. S. & Wu, D. S. Characterization of the silicon oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **515**, 4596-4602 (2007).
- 29 Creatore, M., Palumbo, F., d'Agostino, R. & Fayet, P. RF plasma deposition of SiO<sub>2</sub>-like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimisation. *Surface and Coatings Technology* **142-144**, 163-168 (2001).
- 30 Walther, M., Heming, M. & Spallek, M. Multilayer barrier coating system produced by plasma-impulse chemical vapor deposition (PICVD). *Surface and Coatings Technology* **80**, 200-202 (1996).



## Chapitre IV : Elaboration de nanocomposites à matrice poly(propylène)



EN ESSAYANT CONTINUUELLEMENT  
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:  
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A  
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.





## Sommaire

Introduction .....	144
I. Impact des traitements de surface des charges ZnO et LDH sur leurs propriétés .....	144
I.A. Caractérisation des nanocharges références : ZnO et LDH .....	145
I.A.1. Forme .....	145
I.A.2. Structure et composition chimique .....	145
I.A.3. Stabilité thermique .....	148
I.A.4. Energie de surface .....	149
I.A.5. Adsorption d'eau .....	150
I.B. Modification de la surface des charges : protocoles expérimentaux .....	152
I.B.1. Modification de la surface du ZnO .....	152
I.B.2. Modification de la surface des LDH .....	153
I.C. Caractérisation des charges organomodifiées .....	154
I.C.1. Charges d'oxyde de zinc modifiées par le n-octyltriéthoxysilane .....	154
I.C.2. Modification des LDH par des tensioactifs anioniques .....	159
I.C.3. Comparaison avec une charge modifiée industriellement .....	164
II. Mise en œuvre des nanocomposites .....	166
III. Influence de la nature de la charge .....	167
III.A. Etat de dispersion des charges dans le polymère et transparence .....	167
III.B. Calcul du taux de charges - Stabilité thermique .....	169
III.C. Influence des charges sur la morphologie cristalline du PP .....	170
III.D. Propriétés fonctionnelles .....	171
III.D.1. Propriétés de transport .....	171
III.D.1.a. Etude de la sorption de vapeur d'eau .....	171
III.D.1.b. Propriétés barrière aux gaz .....	172
III.D.2. Propriétés mécaniques en traction .....	173
IV. Influence de l'ajout d'un agent compatibilisant dans le système PP/Charges non modifiées .....	174
IV.A. Caractérisation de la matrice compatibilisée .....	175
IV.B. Propriétés des nanocomposites PP/PPgAM/Charges non modifiées .....	177
IV.B.1. Etat de dispersion des charges .....	177
IV.B.2. Propriétés de transport .....	179
IV.B.2.a. Etude de la sorption de vapeur d'eau .....	179
IV.B.2.b. Propriétés barrière aux gaz .....	179
IV.B.3. Propriétés mécaniques en traction .....	180
V. Influence du traitement de surface des charges .....	181
V.A. Etat de dispersion des charges modifiées dans le polymère .....	181
V.B. Analyse thermique et morphologie .....	183
V.C. Propriétés fonctionnelles .....	185
V.C.1. Propriétés de transport .....	185
V.C.1.a. Etude de la sorption de vapeur d'eau .....	185
V.C.1.b. Propriétés barrière aux gaz .....	186
V.C.2. Propriétés mécaniques en traction .....	187
VI. Synergie entre traitement de surface et introduction d'un agent compatibilisant ? .....	188
VI.A. Cas des nanocomposites à base d'oxyde de zinc .....	188
VI.B. Cas des nanocomposites à base de montmorillonite .....	189
VI.C. Cas des nanocomposites à base de LDH .....	190
Conclusions .....	192
Références bibliographiques .....	194

## Introduction

Le chapitre qui suit est consacré à l'élaboration de matériaux nanocomposites à matrice poly(propylène). En effet, les études menées au Chapitre II ont montré que cette matrice était la plus appropriée au développement de contenants rigides. Par ailleurs, la revue bibliographique que nous avons présentée dans le Chapitre I a montré que les charges de type ZnO, LDH et MMT pourraient contribuer à améliorer les propriétés fonctionnelles des polymères tout en conservant la transparence des matériaux et en apportant également dans certains cas d'autres propriétés spécifiques (meilleure tenue aux rayons UV avec le ZnO par exemple). Néanmoins, nous avons également montré qu'il était important de favoriser la formation d'interactions aux interfaces charges/matrice par le biais de traitements de surface appropriés des charges.

Ainsi, la première partie de ce chapitre consistera en la caractérisation initiale de charges d'oxyde de zinc et de LDH puis en leur modification. Nous comparerons les propriétés de ces charges avec celles d'une MMT modifiée de provenance industrielle. Nous caractériserons ensuite les nanocomposites préparés par voie fondu à partir de ces différentes charges en termes de structure, morphologie et propriétés fonctionnelles. Nous étudierons également l'effet de l'introduction d'un agent compatibilisant au sein de la formulation mais aussi celui des traitements de surface des charges.

## I. Impact des traitements de surface des charges ZnO et LDH sur leurs propriétés

Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées pour étudier les charges références et modifiées :

- Analyse thermogravimétrique ATG
- Spectroscopie Infrarouge IR-TF
- Diffraction des rayons X
- Analyses XPS
- Analyse élémentaire AE
- Mesures d'angles de contact et calcul des énergies de surface
- Adsorption de vapeur d'eau

Pour certaines caractérisations, des méthodologies spécifiques de préparation des échantillons analysés ont été mises en place.

Pour les analyses IR, nous avons préparé des pastilles avec 1,5 mg de poudre que l'on a mélangée à 150 mg de KBr en veillant bien à conserver les mêmes concentrations pour chaque échantillon analysé.

Nous avons préparé des pastilles afin de procéder à l'étude de la mouillabilité des charges. Ces dernières ont préalablement été finement broyées avant d'être pressées mécaniquement à température ambiante.

Toutes les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont complémentaires et apporteront des informations sur les compositions en masse et en surface des charges initiales et modifiées, et sur la modification des propriétés de surface des charges dues aux traitements de surface entrepris. L'ensemble de ces méthodes est détaillé dans la partie Annexes de ce manuscrit.

## I.A. Caractérisation des nanocharges références : ZnO et LDH

### I.A.1. Forme

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les charges de ZnO sont des matériaux présentant de nombreux intérêts lorsqu'elles sont associées à des matrices organiques notamment en termes de protection UV et de transparence.

Pour notre étude, nous avons utilisé deux types de ZnO se présentant sous forme de nanopoudres de tailles différentes commercialisées par Sigma-Aldrich : la première de taille inférieure à 100 nm qu'on notera simplement ZnO-100, la seconde de taille inférieure à 50 nm notée ZnO-50.

Les clichés MET des deux types de particules mettent en évidence une forme plutôt irrégulière des charges. On observe également la différence de taille entre les deux charges (Figure IV - 1).

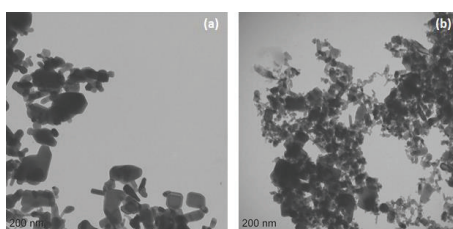


Figure IV - 1 : Observations MET du (a) ZnO-100 et (b) ZnO-50

Il existe une multitude de LDH variant par la composition des lamelles et des anions intercalés. Pour notre travail, nous avons utilisé un LDH commercial de la société Sasol (Allemagne), le PURAL MG63HT de formule chimique suivante :  $\text{Mg}_{0,64}\text{Al}_{0,34}(\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0,17} \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ . Cette charge de capacité d'échange anionique de 350 meq/100 g nous a été gracieusement fournie par le laboratoire ICGM de Montpellier. Nous la nommerons simplement LDH par la suite.

L'observation en MET nous permet de distinguer des lamelles de forme plus ou moins ovale ou hexagonale (Figure IV - 2).

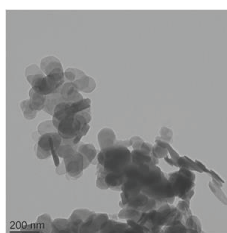


Figure IV - 2 : Observation MET des LDH

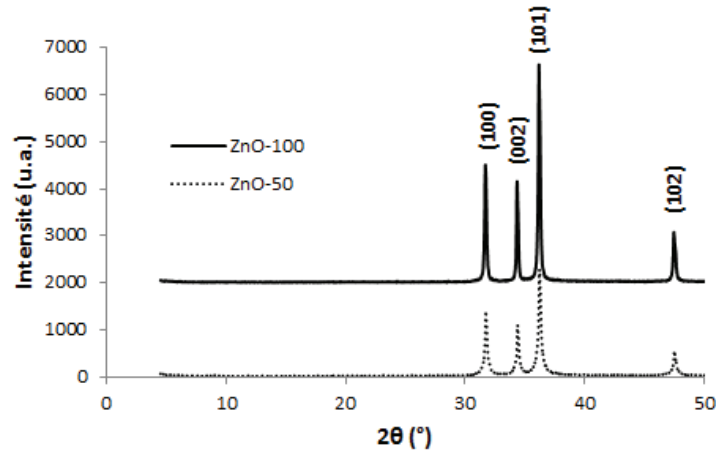
### I.A.2. Structure et composition chimique

Les structures cristallines des deux poudres de ZnO ont été analysées par DRX en réflexion avec une anode en Cuivre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ ) (Figure IV - 3). Les diffractogrammes obtenus pour les deux nanocharges sont superposables, et en parfaite conformité avec les diffractogrammes reportés dans la littérature pour l'oxyde de zinc.

Le Tableau IV - 1 recense les différents pics de diffraction et les plans réticulaires qui leur correspondent.<sup>1</sup>

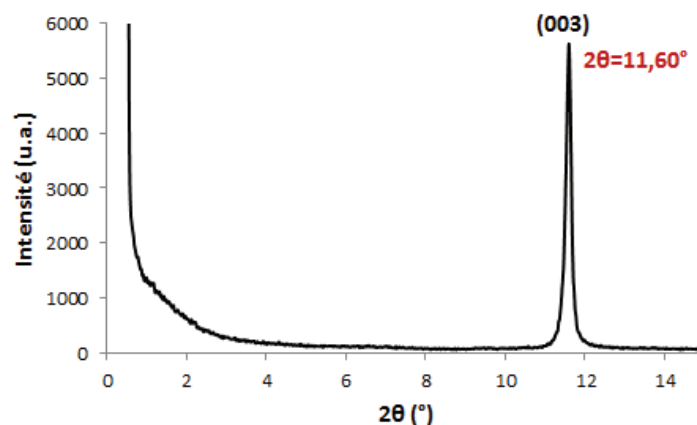
**Tableau IV - 1 : Tableau récapitulant les positions des pics de diffraction observés et les plans réticulaires associés**

2 $\theta$ (°)	31,78	34,45	36,27	47,56
Plans	100	002	101	102



**Figure IV - 3 : Diffractogrammes présentant la structure cristalline des poudres ZnO-100 et ZnO-50 ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ )**

Le diffractogramme DRX des LDH est présenté pour la gamme de  $2\theta$  compris entre 0 et  $14^\circ$  en Figure IV - 4. La distance interfoliaire  $d$  des charges a été calculée à partir de la position du pic de diffraction du plan (003) grâce à la loi de Bragg. La distance interfeuille est de 0,76 nm, valeur qui est en accord avec celle observée pour des LDH composés d'Aluminium et de Magnésium.<sup>2,3</sup>



**Figure IV - 4 : Diffractogramme présentant la structure cristalline des LDH ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ )**

Les spectres infrarouge IR-TF des nanocharges sont présentés en Figure IV - 5.

Sur la Figure IV - 5a correspondant à l'oxyde de zinc, on observe une très large bande à  $3445\text{ cm}^{-1}$  confirmant la présence des fonctions hydroxyles en surface de l'oxyde de zinc. Le large pic situé vers  $440\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaison Zn-O.<sup>1</sup> Le spectre de la charge ZnO-50, non présenté ici, est similaire à celui des charges ZnO-100.

Le spectre des LDH (Figure IV - 5b) montre la présence de fonctions -OH ( $3100\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ ) et d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ). L'épaule située à  $3060\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la liaison hydrogène entre l'eau située dans l'espace interfoliaire et les hydroxyles présents sur les feuillets. Les pics situés à  $672\text{ cm}^{-1}$  et  $554\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux liaisons Al-OH et Mg-OH.<sup>3,4</sup>

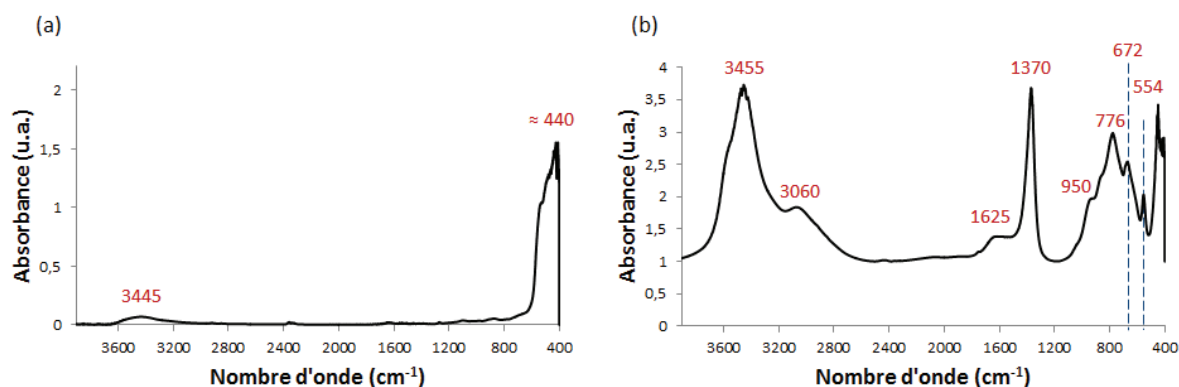


Figure IV - 5 : Spectres IR-TF des charges (a) ZnO-100 et (b) LDH

Des études XPS et d'analyse élémentaire AE ont été effectuées sur les différentes charges afin de remonter à leur composition en surface et en masse si cela est possible, ou d'avoir des informations semi-quantitatives qui seront utiles pour discuter des différents traitements de surface effectués ultérieurement sur les charges (Paragraphes I.B. et I.C.). Les Tableau IV - 2 et Tableau IV - 3 présentent les différents résultats obtenus. Il n'est pas possible de doser l'oxygène en AE pour des raisons expérimentales : il existe deux techniques de dosage de l'oxygène selon que celui-ci soit organique ou inorganique (oxyde). Lorsqu'un échantillon présente les deux « types » d'oxygène, il est impossible de le doser par une de ces techniques.

Tableau IV - 2 : Compositions atomiques (en %) des éléments détectés en XPS

	C	O	Zn	Mg	Al
<b>ZnO-100</b>	17,7	46,1	36,3	/	/
<b>ZnO-50</b>	13,1	49,9	33,9	/	3,2
<b>LDH</b>	20,4	58,0	/	14,9	6,9

Tableau IV - 3 : Compositions massiques (en %) des éléments détectés en AE

	C	H	Zn	Mg	Al
<b>ZnO-100</b>	0,18	/	78,75	/	/
<b>ZnO-50</b>	0,25	/	74,59	/	/
<b>LDH</b>	2,35	4,15	/	21,27	10,46

La présence d'élément Carbone détectée en XPS sur les charges d'oxyde de zinc vient de pollutions de surface dont on ne peut s'affranchir. On en retrouve une quantité infime dans la masse (environ 0,2%). On observe également, en XPS, une petite quantité d'aluminium retrouvée sous la forme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur la charge ZnO-50.

Les analyses XPS effectuées sur l'échantillon LDH ont permis de retrouver la stœchiométrie théorique de la charge dont la formule est la suivante :  $\text{Mg}_{0,64}\cdot\text{Al}_{0,34}\cdot(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,17}$ . La présence des ions carbonates a également été mise en évidence à partir de l'analyse du pic C1s (Figure IV - 6).

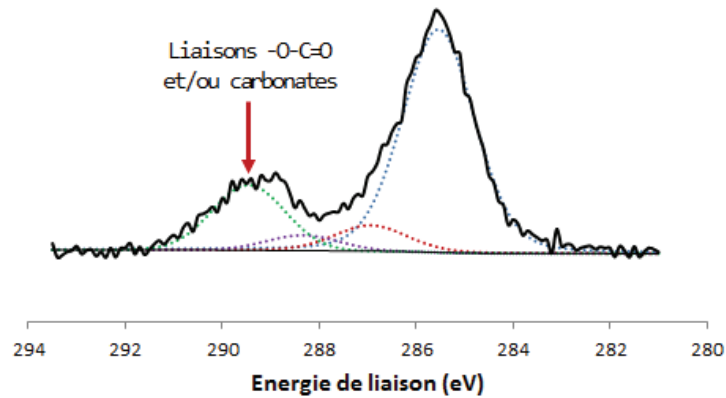
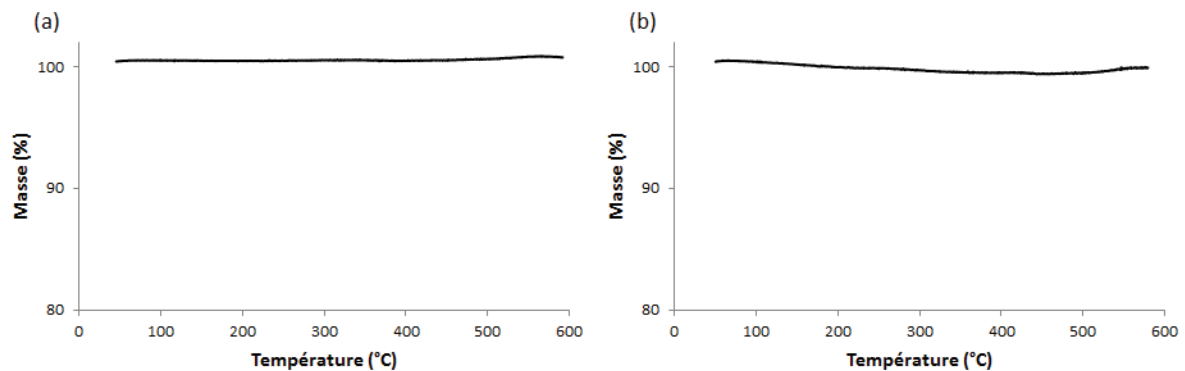


Figure IV - 6 : Pic C1s des charges LDH – Décomposition du pic

### I.A.3. Stabilité thermique

Les thermogrammes obtenus en ATG sous Hélium (Figure IV - 7) montrent que les charges ZnO ne subissent aucune dégradation jusqu'à 600°C.

Figure IV - 7 : Comportement thermique de (a) : ZnO-100 et (b) ZnO-50 (ATG sous Hélium, 10°C.min<sup>-1</sup>)

Le thermogramme des LDH enregistré dans les mêmes conditions que pour les charges ZnO montre différentes pertes de masse dans la gamme 30-600°C (Figure IV - 8).

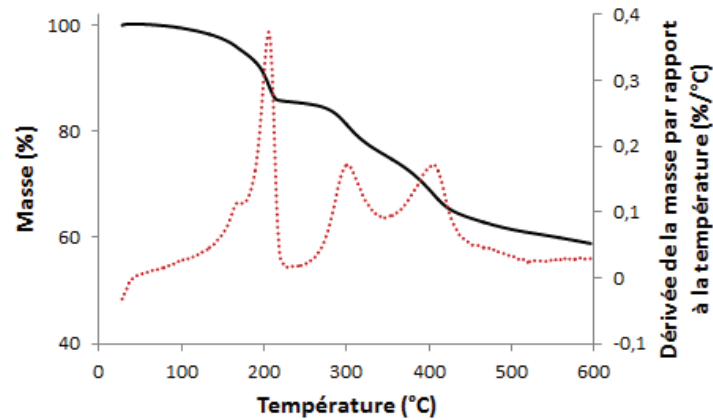


Figure IV - 8 : Comportement thermique des charges LDH (ATG sous Hélium, 10°C.min<sup>-1</sup>)

La première perte de masse jusqu'à environ 200°C est attribuée à la perte de l'eau adsorbée sur les feuillets et intercalée dans l'espace interlamellaire. Entre 200°C et environ 300°C, on assiste à la perte des anions carbonates et à une partielle déhydroxylation des lamelles. La dernière étape consiste à la complète déhydroxylation des LDH.<sup>4</sup> A 600°C, il reste 59% de résidus.

#### I.A.4. Energie de surface

Nous avons déterminé les énergies de surface des nanocharges références grâce aux valeurs d'angles de contact à l'eau et au diiodométhane (Tableau IV - 4).

Tableau IV - 4 : Valeurs des angles de contact à l'eau et au diiodométhane obtenues pour les deux nanocharges d'oxyde de zinc et pour les LDH

	$\theta_{\text{eau}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{diiodom\`ethane}} (^{\circ})$
<b>ZnO-100</b>	48 +/- 3	24 +/- 1
<b>ZnO-50</b>	33 +/- 2	26 +/- 3
<b>LDH</b>	29 +/- 1	30 +/- 2

On remarque sur la Figure IV - 9 que les énergies correspondant aux deux nanocharges de ZnO sont différentes du fait de l'écart observé au niveau de la composante non dispersive de l'énergie de surface. La nature de la charge étant la même, on aurait logiquement dû observer les mêmes valeurs. Il se peut que la présence d'autres éléments que le zinc et l'oxygène dans les poudres entraîne une différence. Il faut noter également que la valeur des angles de contact peut aussi dépendre de l'état de surface, et en particulier de la rugosité. L'écart constaté peut venir de la difficulté de préparation d'échantillons parfaitement plans à partir de poudres sphériques.



Les LDH ont une énergie de surface similaire à celle des nanocharges ZnO-50 malgré une composition chimique différente.

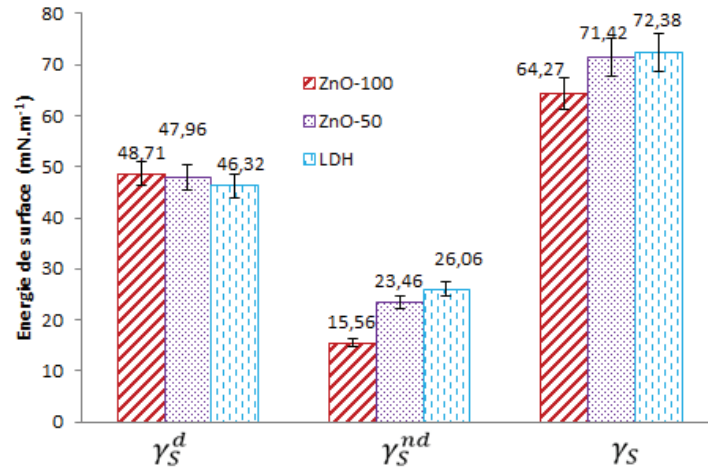


Figure IV - 9 : Diagrammes représentant les composantes dispersive et non dispersive des énergies de surface des charges ZnO-100, ZnO-50 et LDH

#### I.A.5. Adsorption d'eau

Une des caractéristiques intéressantes à étudier est l'affinité des charges pour l'eau. En effet, plus une charge sera polaire et donc hydrophile, moins il sera facile de la disperser dans une matrice organique de faible polarité du fait des faibles interactions développées.

Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau pour les deux charges ZnO sont données dans la Figure IV - 10.

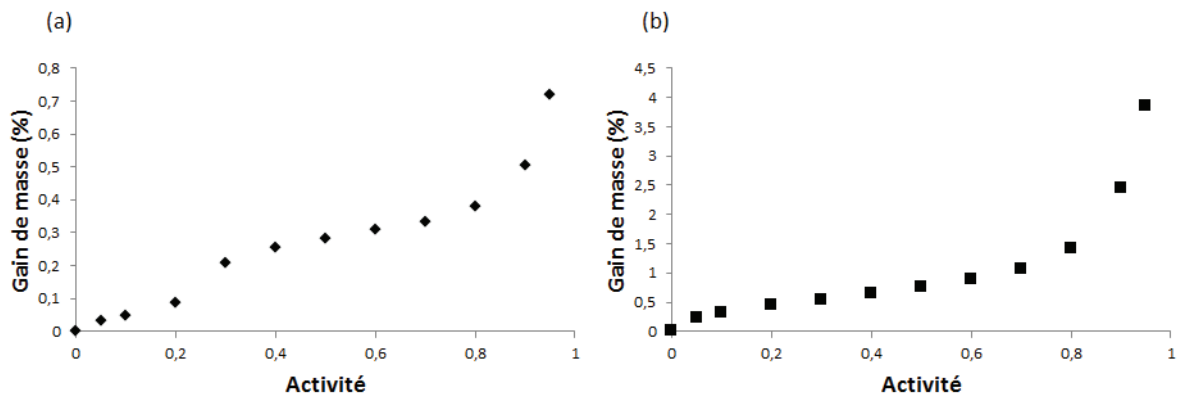


Figure IV - 10 : Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau (25°C) des charges (a) ZnO-100 et (b) ZnO-50

Comme attendu, la charge de plus petite taille présentant une plus grande surface spécifique montre la capacité d'adsorption la plus élevée. L'isotherme observée pour ZnO-50 (Figure IV - 10b) est de type BET II avec une forme concave à faible activité et une forme convexe à haute activité. Les premières molécules d'eau adsorbées ont une forte affinité avec la charge et la formation de multicouches de molécules d'eau a lieu à haute activité ( $a_w > 0,8$ ).

L'isotherme de la poudre ZnO-100 (Figure IV - 10a) présente une forme assez particulière avec un saut d'adsorption à des activités situées aux environs de 0,2 - 0,4. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature et est attribué à l'arrangement des groupes hydroxyles en surface qui peut conduire à une condensation bidimensionnelle des molécules d'eau et ainsi conditionner l'apparition de ce saut.<sup>5,6</sup>

L'isotherme d'adsorption relative aux charges LDH est présentée en Figure IV - 11. Cette isotherme est de type BET II. Les quantités d'eau adsorbées par la charge LDH sont assez similaires à celles adsorbées par les ZnO-50 à basse activité. A haute activité, 2% d'eau sont adsorbés pour la charge LDH contre 4,5% pour la charge ZnO-50.

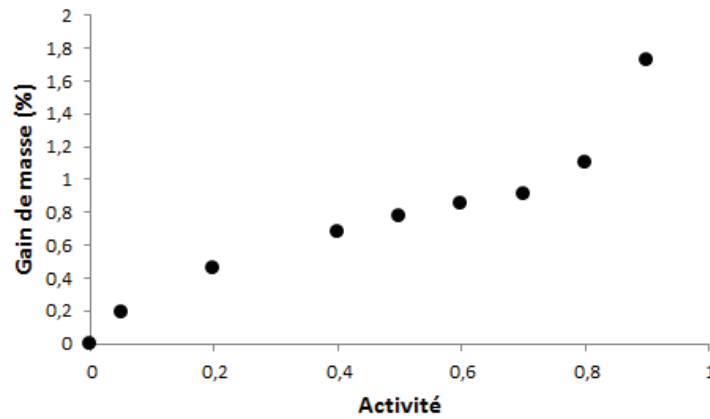


Figure IV - 11 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau (25°C) des LDH

Grâce au modèle de GAB présenté dans le chapitre bibliographique, nous avons modélisé l'isotherme d'adsorption de la charge ZnO-50 et de la charge LDH. Du fait du phénomène de saut dans l'isotherme de la charge ZnO-100, nous n'avons pu modéliser cette dernière.

On rappelle l'équation de GAB ci-dessous :

$$G(a_w) = \frac{a_m \cdot c_{GAB} \cdot k a_w}{(1 - k a_w)} \times \frac{1}{1 + (c_{GAB} - 1) \cdot k a_w}$$

**Équation IV - 1**

Avec :

$G(a_w)$  : Gain de masse

$a_m$  : Quantité de solvant nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'adsorption qui est définie comme la monocouche dans cette approche

$a_w$  : Activité

$c_{GAB}$  : Constante de Guggenheim, liée à l'énergie associée aux liaisons entre les molécules de pénétrant et les premiers sites de sorption

$k$  : Facteur correctif < 1, relie les propriétés des molécules dans les multicouches aux propriétés des molécules à l'état liquide

Les valeurs des constantes du modèle conduisant à la meilleure adéquation entre courbe calculée et courbe expérimentale ont été déterminées grâce au logiciel Table Curve 2D.

Le Tableau IV - 5 reporte les valeurs de constantes du modèle, ainsi que la valeur du MRD pour les charges ZnO-50 et LDH. Comme il a déjà été précisé au Chapitre II, le paramètre MRD indique l'adéquation entre les points expérimentaux et les points du modèle.

**Tableau IV - 5 : Valeurs des paramètres de la modélisation de GAB pour les charges ZnO-50 et LDH**

<b>Charges</b>	<b><math>a_m</math></b>	<b><math>c_{GAB}</math></b>	<b><math>k</math></b>	<b>MRD (%)</b>
<b>ZnO-100</b>	<i>Modélisation impossible</i>			
<b>ZnO-50</b>	$3,56 \cdot 10^{-3}$	50,16	0,955	8,0
<b>LDH</b>	$4,27 \cdot 10^{-3}$	25,99	0,827	9,5

Comme attendu, les valeurs de  $a_m$  sont du même ordre de grandeur pour les deux nanocharges, indiquant que la quantité d'eau nécessaire pour couvrir la surface de la charge est similaire. Les valeurs de  $c_{GAB}$  et  $k$  sont plus hautes pour les particules ZnO-50, montrant que le processus de formation des multicouches est favorisé pour ces charges.

Les deux poudres commerciales d'oxyde de zinc présentent des formes de particules irrégulières, contrairement aux LDH qui sont sous forme de lamelles plus ou moins hexagonales. Les renforts de ZnO sont les plus stables thermiquement. La capacité d'adsorption de vapeur d'eau des charges ZnO-100 est faible, en comparaison avec les charges de ZnO-50 qui sont plus petites. Les LDH présentent une affinité avec l'eau intermédiaire entre les deux types de charges d'oxyde de zinc.

## **I.B. Modification de la surface des charges : protocoles expérimentaux**

Des traitements de surface différenciés selon le type de charge ont été entrepris. L'oxyde de zinc a été modifié par un alcoxysilane, et les LDH par des agents surfactants anioniques.

### **I.B.1. Modification de la surface du ZnO**

Comme nous avons pu le voir dans l'étude bibliographique, le greffage de silanes à la surface du ZnO est une voie de modification de surface largement développée. Il permet par ailleurs de choisir la nature des chaînes greffées parmi un vaste éventail d'espèces.

Nous avons pour notre étude utilisé le n-octyltriéthoxysilane dont la formule développée est donnée en Figure IV - 12.

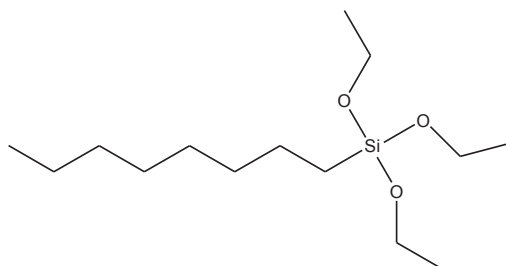


Figure IV - 12 : Formule développée du n-octyltriéthoxysilane

Nous avons choisi cet agent de couplage en raison de sa longue chaîne carbonée apolaire qui pourrait apporter une affinité avec la matrice PP.

Nous avons modifié les deux types de ZnO, à savoir le ZnO-100 et le ZnO-50. Les charges modifiées seront notées ZnO-100-Si et ZnO-50-Si. Le protocole final que nous avons mis en place s'est basé sur des méthodologies de traitement décrites dans la littérature.<sup>1,7-9</sup>

Nous avons introduit dans un ballon la poudre d'oxyde de zinc préalablement séchée sous vide une nuit à 80°C ainsi qu'un volume d'éthanol (éthanol à 96%) de 200mL pour 5g de charges. Les charges sont dispersées par sonication pendant 5 minutes. Le ballon est ensuite chauffé à 80°C sous agitation magnétique. Lorsque le mélange est à température, on introduit l'alcoxysilane (ratio massique ZnO/silane : 1/1) dans la dispersion. Le tout est chauffé sous reflux pendant 24h à 80°C. La solution est ensuite filtrée, et lavée plusieurs fois à l'éthanol et à l'acétone. On récupère enfin les charges que l'on met à sécher à 50°C sous vide pour éliminer toute trace de solvant résiduel.

### I.B.2. Modification de la surface des LDH

L'échange d'anions au sein de l'espace interfoliaire des LDH a été réalisé pour deux types de tensioactifs : le dodécylsulfate de sodium, SDS, et le dodécyl benzène sulfonate de sodium, SDBS (Figure IV - 13). Ces molécules sont très couramment rencontrées dans la littérature pour la modification organophile des LDH.<sup>2,3,10,11</sup> Les charges organomodifiées seront respectivement notées LDH-SDS et LDH-SDBS.

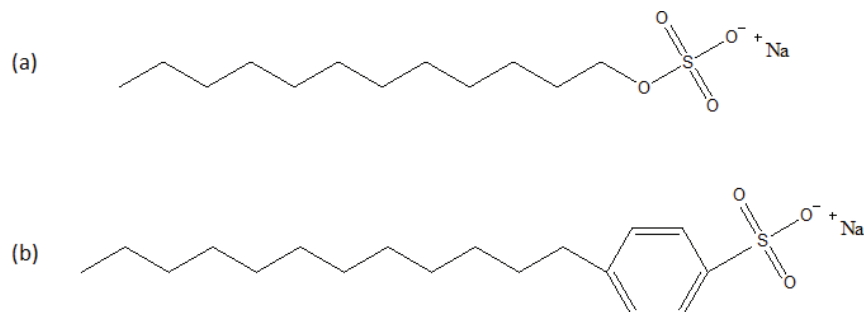


Figure IV - 13 : Formules développées du (a) SDS et (b) SDBS

La méthode mise en œuvre est la méthode dite de calcination-reconstruction. Cette méthode est basée sur l'effet mémoire des LDH. La calcination a pour effet la déstructuration complète des LDH

initiaux (perte de l'eau et des anions intercalés) et la formation d'oxydes mixtes métalliques pouvant se régénérer en présence d'eau et d'ions.<sup>12-14</sup>

Pour ce faire, les charges ont d'abord été calcinées à 500°C pendant 4h.<sup>2</sup> Quand les charges ont refroidi, nous avons introduit 6 g de LDH dans un shlenk sous argon et ajouté 150mL d'une solution aqueuse de tensioactif (SDS ou SDBS) à 0,2 mol.L<sup>-1</sup>. L'ensemble est agité magnétiquement une nuit à 65°C. On filtre ensuite la dispersion et on lave plusieurs fois à l'eau pour éliminer le tensioactif en excès. Les charges sont enfin séchées à l'étuve sous vide à 80°C.

## I.C. Caractérisation des charges organomodifiées

### I.C.1. Charges d'oxyde de zinc modifiées par le n-octyltriéthoxysilane

La première analyse effectuée sur les particules de ZnO modifiées est une analyse thermogravimétrique (Figure IV - 14). Le thermogramme montre des pertes de masse faibles et assez similaires pour les deux charges.

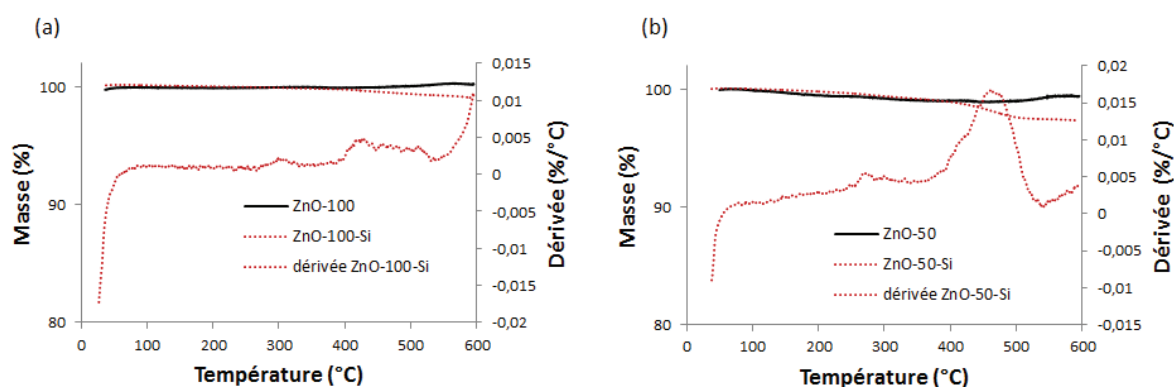


Figure IV - 14 : Thermogrammes ATG de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de zinc modifié par l'alcoxysilane (a) ZnO-100 et (b) ZnO-50 (ATG sous Hélium, 10°C.min<sup>-1</sup>)

Les spectres IR présentés en Figure IV - 15 et en Figure IV - 16 permettent de comparer les charges d'oxyde de zinc modifiées avec les charges initiales. Le spectre IR du silane est également représenté. Les différences principales au niveau des spectres se situent dans la gamme de nombres d'onde 3200-2400 cm<sup>-1</sup>. Le zoom effectué sur ce domaine montre l'apparition de trois bandes caractéristiques du silane situées à 2958, 2923 et 2854 cm<sup>-1</sup>. Ces pics correspondent aux bandes d'élongation des liaisons -C-H présentes dans l'alcoxysilane.

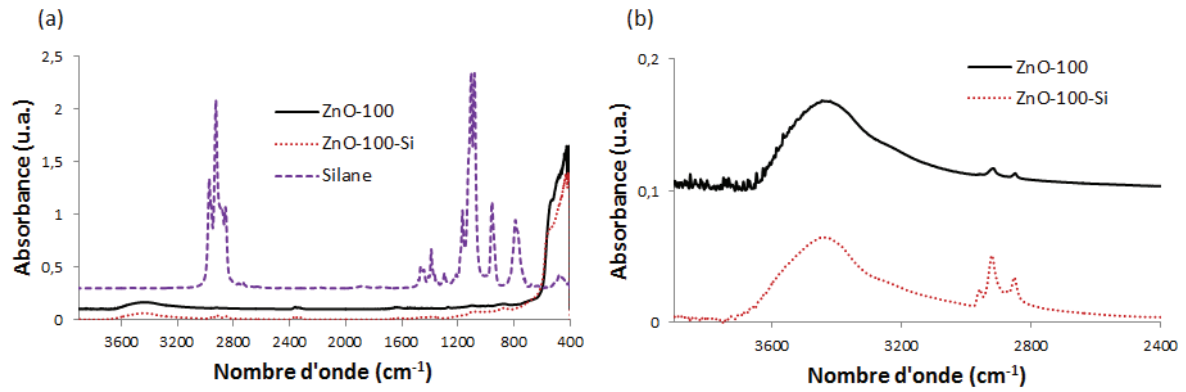


Figure IV - 15 : (a) Spectres IR-TF du n-octyltriéthoxysilane, des charges de ZnO-100 et ZnO-100-Si et (b) Zoom sur la gamme de nombres d'onde allant de 3900 à 2400cm<sup>-1</sup>

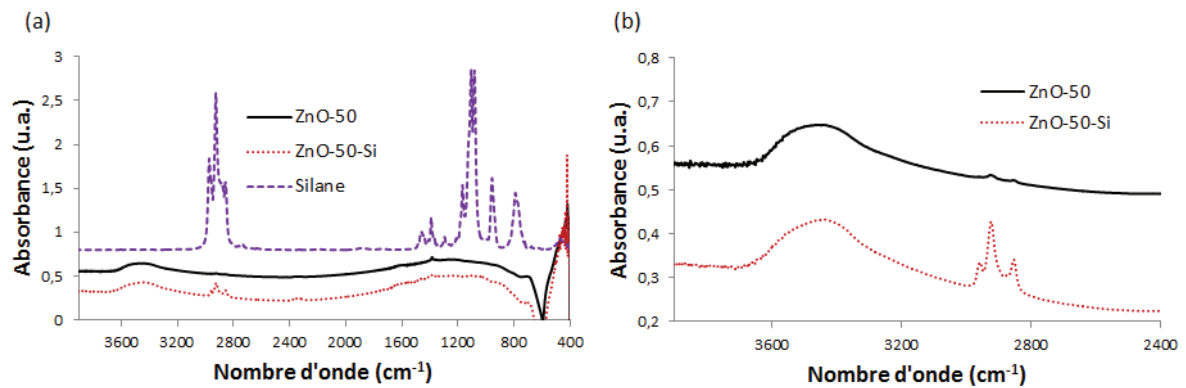


Figure IV - 16 : (a) Spectres IR-TF du n-octyltriéthoxysilane, des charges de ZnO-50 et ZnO-50-Si et (b) Zoom sur la gamme de nombres d'onde allant de 3900 à 2400cm<sup>-1</sup>

Les analyses XPS ont permis de mettre en évidence la modification de surface des charges de ZnO par l'alcoxysilane (Tableau IV - 6). L'élément Silicium du n-octyltriéthoxysilane est détecté pour les charges modifiées et la teneur en carbone augmente du fait de la chaîne aliphatique de l'agent modifiant.

Tableau IV - 6 : Compositions atomiques (en %) des éléments détectés en XPS

	C	O	Zn	Al	Si
<b>ZnO-100</b>	17,7	46,1	36,3	/	/
<b>ZnO-100-Si</b>	25,9	43,7	29,5	/	1,0
<b>ZnO-50</b>	13,1	49,9	33,9	3,2	/
<b>ZnO-50-Si</b>	25,5	44,9	26,7	2,1	1,0

Grâce aux compositions obtenues en analyse élémentaire (Tableau IV - 7), il est possible de déterminer la quantité de silane présente sur les charges en gramme par gramme de charges. Nous avons considéré que le silane est complètement hydrolysé, et qu'il est greffé à la charge par l'intermédiaire d'une liaison -O-Si. On trouve un pourcentage massique de 3,0% pour les charges

ZnO-100-Si et de 1,2% pour les petites charges. Ces pourcentages sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés en ATG.

Tableau IV - 7 : Compositions massiques (en %) des éléments détectés en AE

	Zn	C	Si	H
<b>ZnO-100</b>	78,75	0,18	/	/
<b>ZnO-100-Si</b>	73,69	1,95	0,47	0,38
<b>ZnO-50</b>	74,59	0,25	/	/
<b>ZnO-50-Si</b>	79,13	0,68	0,17	<0,30

L'effet du traitement de surface sur l'énergie de surface des charges a été déterminé par mouillabilité.

La Figure IV - 17 montre les profils de gouttes d'eau déposées sur la charge ZnO-50 non modifiée et sur la charge modifiée. On passe d'une condition de mouillage ( $\theta_{\text{eau}} < 90^\circ$ ) à une condition de non mouillage ( $\theta_{\text{eau}} > 90^\circ$ ).

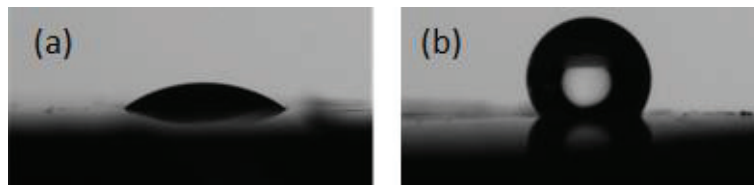


Figure IV - 17 : Angles de contact à l'eau de (a) ZnO-50 et (b) ZnO-50-Si

Les mesures d'angles de contact effectuées à l'eau et au diiodométhane permettent de déterminer les composantes de l'énergie de surface du solide (Figure IV - 18).

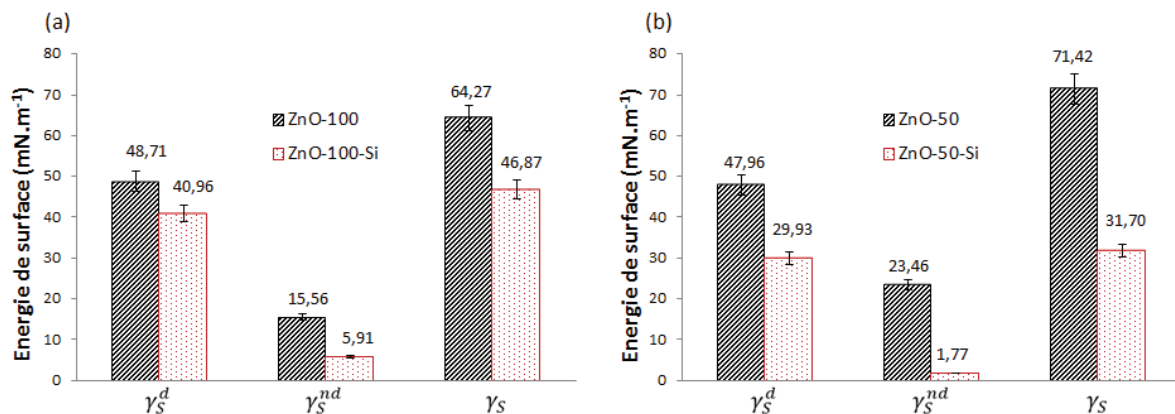


Figure IV - 18 : Diagrammes représentant les composantes dispersive et non dispersive des énergies de surface des charges initiales et modifiées de (a) ZnO-100 et (b) ZnO-50

On observe le même comportement pour les deux charges : l'énergie de surface des poudres diminue après modification de surface. Cette réduction est surtout due à la diminution de la composante non dispersive de l'énergie de surface. L'effet est plus important sur les charges ZnO-

50 : la diminution de l'énergie de surface  $\gamma_s$  est d'environ  $40 \text{ mN.m}^{-1}$  contre  $17,4 \text{ mN.m}^{-1}$  pour les charges de plus grande taille.

Le changement de polarité de la surface des charges a également pu être mis en évidence par les études d'adsorption de vapeur d'eau (Figure IV - 19).

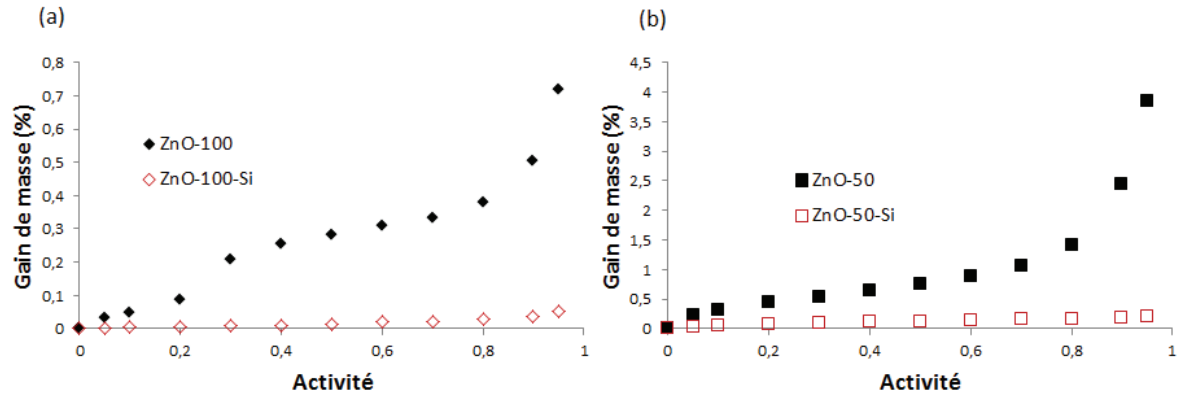


Figure IV - 19 : Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau (25°C) des charges initiales et modifiées de (a) ZnO-100 et (b) ZnO-50

Après traitement de surface des charges, on assiste à une réduction importante des quantités d'eau adsorbées. Les facteurs de diminution ( $\text{Gain de masse}_{\text{charge initiale}} / \text{Gain de masse}_{\text{charge modifiée}}$ ) sont donnés dans le Tableau IV - 8. Le facteur de diminution est plus important pour la charge ZnO-100-Si que pour la charge ZnO-50-Si, sauf à l'activité de 0,95 où ces facteurs deviennent comparables.

Tableau IV - 8 : Facteurs de diminution des quantités d'eau adsorbées à différentes activités après modification de surface

Charges	0,05	0,2	0,5	0,8	0,95
ZnO-100-Si	10	13	19	14	14
ZnO-50-Si	7	6	6	8	19

La Figure IV - 20 compare les isothermes d'adsorption des deux charges modifiées. La charge de plus grande taille conserve une moins bonne affinité avec l'eau et montre une concavité très faiblement marquée à basse activité. Par ailleurs, on n'observe plus de saut d'adsorption aux environs de l'activité 0,3 pour la charge ZnO-100-Si, ce qui permet une modélisation de l'isotherme par l'équation de GAB.



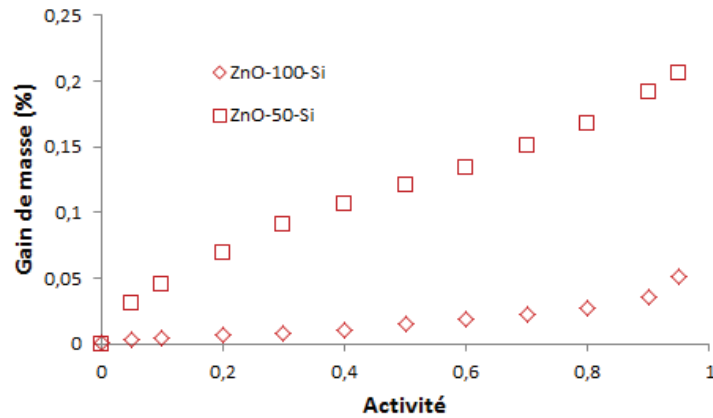


Figure IV - 20 : Comparaison des isothermes d'adsorption des deux charges d'oxyde de zinc modifiées

Le Tableau IV - 9 reporte les valeurs de constantes du modèle de GAB, ainsi que la valeur du MRD pour chaque charge ZnO modifiée. Les valeurs obtenues pour la charge ZnO-50 sont également notées dans le tableau.

Tableau IV - 9 : Valeurs des paramètres de la modélisation de GAB pour les différentes charges de ZnO

Charges	$a_m$	$c_{GAB}$	$k$	MRD (%)
<b>ZnO-100</b>	<i>Modélisation impossible</i>			
<b>ZnO-100-Si</b>	$8,84.10^{-5}$	9,29	0,867	8,3
<b>ZnO-50</b>	$3,56.10^{-3}$	50,16	0,955	8,0
<b>ZnO-50-Si</b>	$1,05.10^{-3}$	12,57	0,549	2,1

Le traitement effectué sur la charge ZnO-50 divise par 3 la quantité d'eau formant la monocouche. On observe une diminution de la pente de l'isotherme dans la gamme d'activité médiane et une diminution de la capacité à former des multicouches d'eau en surface. Le caractère apolaire des chaînes greffées par l'intermédiaire du silane présent à la surface des charges est à l'origine de ce comportement.

Les valeurs de  $a_m$  et  $c_{GAB}$  sont plus faibles pour ZnO-100-Si que pour ZnO-50-Si. Un facteur de diminution de l'ordre de 10 est en particulier observé pour  $a_m$ , traduisant la très faible concavité de l'isotherme. Il semble que sur cette charge modifiée, très peu de sites d'adsorption soient présents et/ou accessibles pour l'eau. Des analyses plus poussées en faisant varier le taux d'agent modifiant et en mesurant la surface spécifique des charges initiales seraient nécessaires pour affiner la discussion comparative de la modification des charges ZnO-100 et ZnO-50.

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que la modification de la surface des charges d'oxyde de zinc par un alcoxyasilane à chaîne carbonée aliphatique conduit, comme attendu, à diminuer fortement la polarité de surface des charges.

### I.C.2. Modification des LDH par des tensioactifs anioniques

Afin de mieux disperser les charges dans le polymère, nous avons mis en œuvre une modification organophile des LDH à l'aide de deux tensioactifs : le SDBS et le SDS décrits précédemment (Figure IV - 13). Les deux traitements de surface ont été étudiés via différentes analyses.

La première caractérisation a été effectuée par ATG. La modification des charges se faisant par calcination/reconstruction/échange, nous avons reporté sur la Figure IV - 21 le thermogramme de la charge LDH après calcination puis au stade final de modification. Les thermogrammes des deux agents modifiants sont également reportés sur la figure. Après calcination de la charge, on observe une très faible perte de masse (de l'ordre de 4%) correspondant sans doute à une quantité infime d'eau et d'ions carbonates.

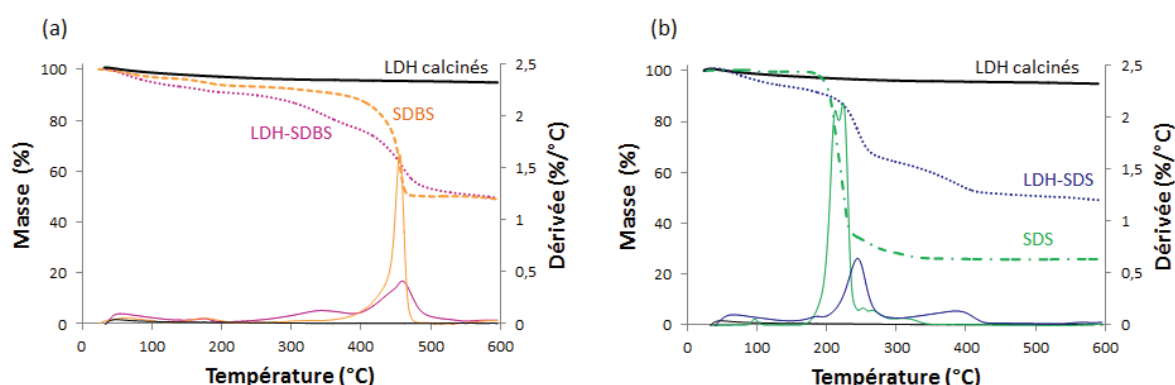


Figure IV - 21 : (a) Thermogrammes ATG des charges LDH calcinées, des LDH-SDBS et du SDBS et (b) Thermogrammes ATG des charges LDH calcinées, des LDH-SDS et du SDS (ATG sous Hélium,  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ )

Les thermogrammes correspondant aux lamelles modifiées par le SDS (Figure IV - 21b) présentent plusieurs pertes de masse. La première (jusqu'à environ  $200^{\circ}\text{C}$ ) correspond à la perte d'eau adsorbée et intercalée entre les feuillets. On observe ensuite la décomposition du tensioactif de  $200$  à  $300^{\circ}\text{C}$ . La décomposition se poursuit par la dégradation des ions carbonates restants et la déhydroxylation des lamelles.

Dans le cas des LDH-SDBS (Figure IV - 21a), on observe un début de dégradation identique (perte d'eau), puis la perte de masse se fait moins rapidement du fait d'une plus grande stabilité thermique du SDBS par rapport au SDS. La dégradation du tensioactif se fait en même temps que la perte des ions carbonates restants et la déhydroxylation des feuillets.<sup>4,15</sup> Le SDBS confère aux feuillets une plus grande stabilité thermique.

Les spectres IR sont donnés en Figure IV - 22. On retrouve sur les LDH modifiés les bandes caractéristiques des tensioactifs.

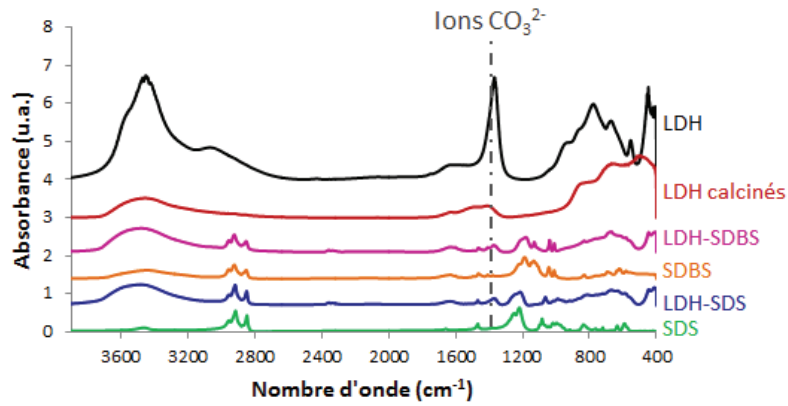
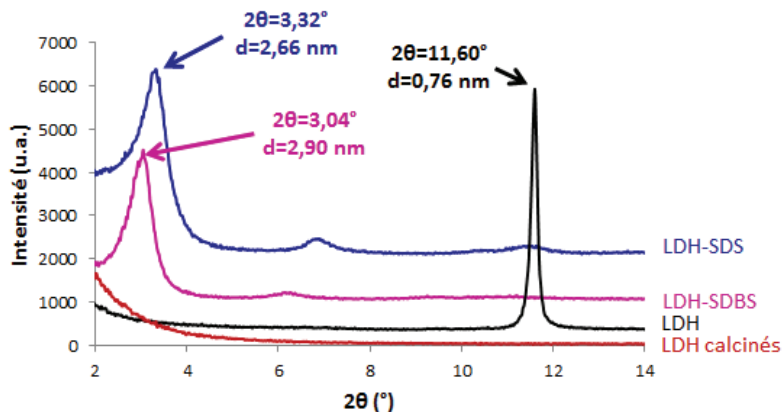


Figure IV - 22 : Spectres IR-TF des LDH et des LDH modifiés

En premier lieu, on voit apparaître des pics à 2957, 2851 et 2920  $\text{cm}^{-1}$  prouvant la présence de groupements  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2$ . Le pic correspondant aux ions carbonates ( $1370 \text{ cm}^{-1}$ ) voit son intensité diminuer montrant une réduction du nombre de ces anions. Les pics à  $1220 \text{ cm}^{-1}$  et  $1064 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des liaisons  $-\text{S}-\text{O}$  de l'agent modifiant.<sup>3,4,16</sup>

Comme nous l'avons vu précédemment, la distance interfoliaire des LDH initiaux est de 0,76 nm. Sur les diffractogrammes de la Figure IV - 23, on constate pour les charges calcinées que le pic à  $11,60^\circ$  n'est plus présent. Ce résultat est en accord avec les observations relevées dans la littérature et montre la perte d'organisation des LDH après calcination.<sup>2</sup> Après traitement par les agents modifiants SDS et SDBS, on observe à nouveau le pic de diffraction relatif au plan (003). Par rapport à la charge LDH initiale, on observe un déplacement de ce pic vers les petits angles. Ceci montre un agrandissement de la distance interlamellaire puisque  $d_{003}$  passe de 0,76 nm à 2,66 nm pour la modification par le SDS et à 2,90 nm pour la modification par le SDBS. On retrouve dans la littérature des valeurs très proches pour des LDH Mg-Al modifiés par ces tensioactifs.<sup>3,11</sup>

Figure IV - 23 : Diffractogrammes présentant la structure des LDH et des LDH modifiés ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ )

La longueur de la molécule de SDS est de 20,8  $\text{\AA}$ <sup>17</sup> et celle du SDBS de 21,4  $\text{\AA}$ .<sup>15</sup> On peut alors envisager que les molécules s'insèrent de façon quasi perpendiculaire aux feuillets, en une simple monocouche conformément à l'organisation proposée par Lee *et al.* (Figure IV - 24).<sup>11</sup>

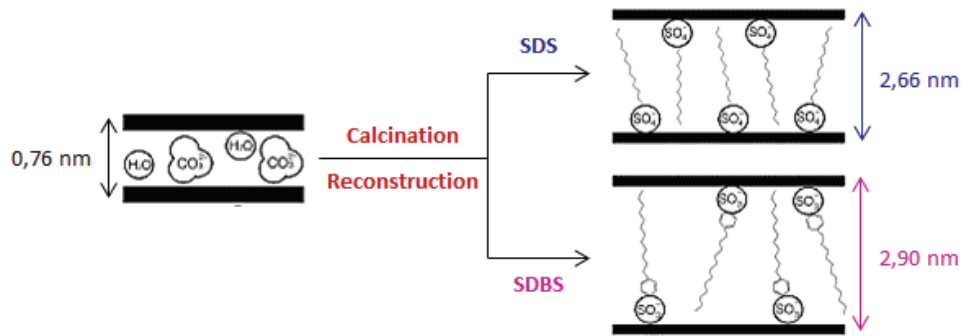


Figure IV - 24 : Représentation schématisée de la modification des LDH par les tensioactifs SDS et SDBS - Augmentation de l'espace interfoliaire (d'après Lee *et al.* <sup>11</sup>)

Le soufre présent sur les molécules de tensioactifs est détecté sur les charges modifiées par les analyses XPS et l'analyse élémentaire (Tableau IV - 10 et Tableau IV - 11). On constate également l'augmentation du taux de carbone du fait des chaînes carbonées des agents modifiants.

Tableau IV - 10 : Compositions atomiques (en %) des éléments détectés en XPS

	C	O	Mg	Al	S
LDH	20,4	58	14,9	6,9	/
LDH-SDBS	53,5	32,7	7,5	3,3	3,0
LDH-SDS	43,0	40,7	8,8	3,9	3,6

Tableau IV - 11 : Compositions massiques (en %) des éléments détectés en AE

	C	H	Mg	Al	S
LDH	2,35	4,15	21,27	10,46	/
LDH-SDBS	27,01	6,58	13,17	6,12	4,22
LDH-SDS	21,89	6,95	13,18	6,02	4,81

Le pic C1s correspondant aux liaisons carbonates vers 289,5 eV présent pour les LDH initiaux disparaît, montrant qu'il y a bien eu l'échange anionique (Figure IV - 25).

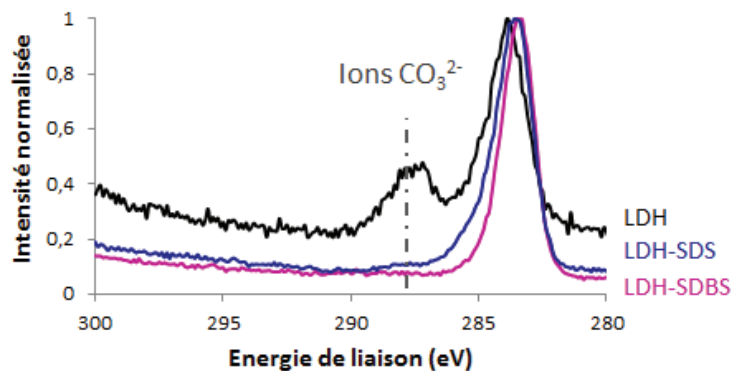


Figure IV - 25 : Pics C1s des charges LDH et LDH modifiés

Les quantités de tensioactif présentes sur les LDH modifiés ont été calculées grâce aux résultats de l'analyse élémentaire. Elles sont (en masse) de 49% pour les LDH-SDBS et de 47% pour les charges modifiées par le SDS. Coiai *et al.*<sup>2</sup> ont montré la présence de 41,5% en masse de SDBS pour des LDH modifiés par le procédé de calcination-reconstruction. Les quantités massiques de SDBS et de SDS calculées pour un échange total à partir de la capacité d'échange anionique initiale des charges non calcinées seraient de 55% et de 49%. On constate donc que les quantités massiques d'agent modifiant calculées et mesurées sont en bon accord.

Une étude de la mouillabilité des LDH traités a été menée. La Figure IV - 26, qui présente le profil des gouttes d'eau déposées à la surface des charges initiales et modifiées, montre que l'on passe à une condition de non mouillage ( $\theta_{\text{eau}} > 90^\circ$ ) lorsque les charges sont traitées.



Figure IV - 26 : Angles de contact à l'eau de (a) LDH, (b) LDH-SDBS et (c) LDH-SDS

La Figure IV - 27 présente les énergies de surface des différents renforts lamellaires. On observe une diminution très importante de l'énergie de surface avec l'intercalation des tensioactifs, due à la diminution de la composante non dispersive de l'énergie de surface. Les deux tensioactifs conduisent à des résultats similaires.

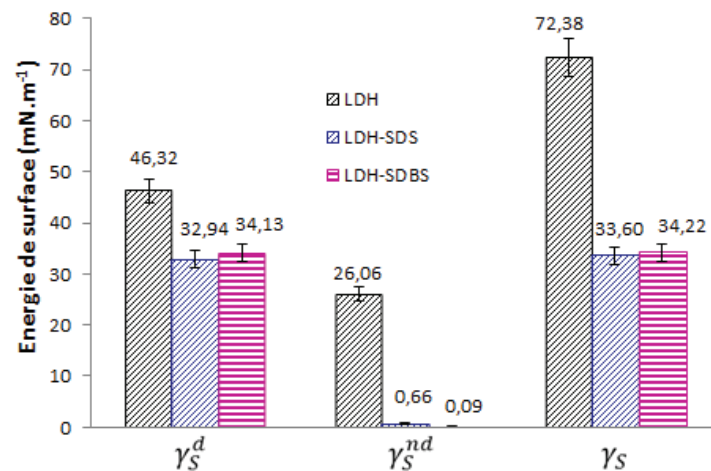


Figure IV - 27 : Diagrammes représentant les composantes dispersive et non dispersive des énergies de surface des doubles hydroxydes lamellaires initiaux et modifiés

Nous avons étudié l'adsorption de vapeur d'eau sur les charges (Figure IV - 28).

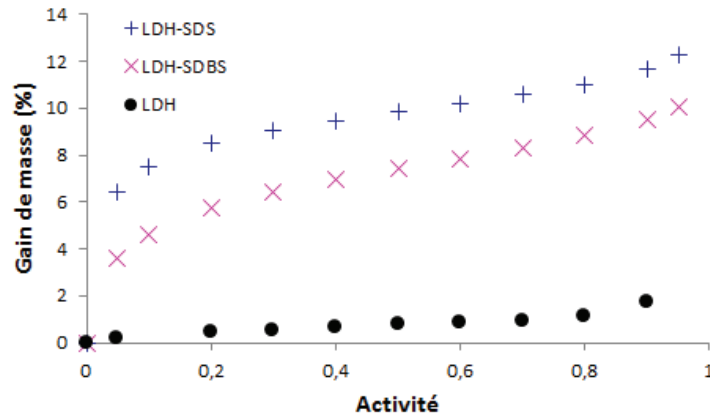


Figure IV - 28 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau (25°C) des charges de LDH initiales et modifiées

Les isothermes d'adsorption des charges LDH modifiées ont la forme d'une isotherme Dual Mode ou BET II avec une partie convexe peu marquée à haute activité.

Les gains de masse sont largement augmentés lorsqu'on intercale les tensioactifs anioniques SDS et SDBS entre les feuillets des LDH. Cette augmentation est essentiellement due au phénomène d'adsorption à basse activité. La forte concavité de la courbe à faible activité ( $a_w < 0,3$ ) laisse présager de l'adsorption des molécules d'eau sur des sites spécifiques. La quantité d'eau adsorbée exprimée en pourcentage massique est plus élevée pour la charge modifiée par le surfactant de masse molaire la plus faible, à taux d'échange ionique équivalent. On peut supposer que les molécules d'eau s'adsorbent sur les têtes polaires  $\text{SO}_3^-$  de l'agent modifiant. Il est possible, en faisant cette hypothèse, de calculer le nombre de molécules d'eau adsorbées par molécule d'agent intercalé.

Pour cela, nous avons dans un premier temps modélisé les isothermes d'adsorption des charges avec l'équation de GAB (Équation IV - 1). Les valeurs déterminées sont indiquées dans le Tableau IV - 12.

Tableau IV - 12 : Valeurs des paramètres de la modélisation de GAB pour les différentes charges LDH

Charges	$a_m$	$c_{GAB}$	$k$	MRD (%)
LDH	$4,27 \cdot 10^{-3}$	25,99	0,827	9,5
LDH-SDBS	$6,26 \cdot 10^{-2}$	61,18	0,405	1,2
LDH-SDS	$8,55 \cdot 10^{-2}$	184,4	0,312	0,9

Les valeurs de  $a_m$  et  $c_{GAB}$  sont bien plus hautes pour les charges modifiées, ce qui montre que l'adsorption des molécules d'eau est favorisée. Les premières molécules d'eau adsorbées présentent des interactions fortes avec la surface des LDH modifiés. Le nombre de molécules d'eau adsorbées par molécule d'agent modifiant a été calculé à partir des valeurs de  $a_m$  et de la quantité de surfactant portée par gramme de charges (valeur déterminée à partir des analyses élémentaires). Les résultats sont de 2 et 3 molécules d'eau pour une molécule de tensioactif pour les LDH-SDBS et LDH-SDS respectivement. L'écart d'une molécule d'eau peut être expliqué par l'encombrement stérique conféré par le cycle aromatique dans la molécule de SDBS.

La convexité moins prononcée de l'isotherme à haute activité est traduite par la diminution de  $k$ . Il semblerait que l'agrégation des molécules d'eau à haute activité soit faible pour les charges modifiées. On peut penser que les chaînes alkyles présentes dans l'espace interfeuille ont un effet limitant de par leur nature apolaire et l'espace qu'elles occupent.

### I.C.3. Comparaison avec une charge modifiée industriellement

Afin de positionner les propriétés des nanocomposites que nous allons préparer avec les charges que nous venons de décrire, nous avons choisi de formuler des composites renforcés par des argiles de la famille des montmorillonites, qui sont des matériaux très étudiés dans la littérature. Nous avons utilisé une montmorillonite dite « ditallow », modifiée industriellement par un ion ammonium quaternaire (Figure IV - 29). Cette modification organique permet une diminution de l'hydrophilie de la charge. Cette charge a été largement utilisée dans la littérature avec des matrices polyoléfiniques.<sup>18,19</sup> Nous avons caractérisé de façon succincte la MMT qui est en notre possession (qu'on notera MMT).

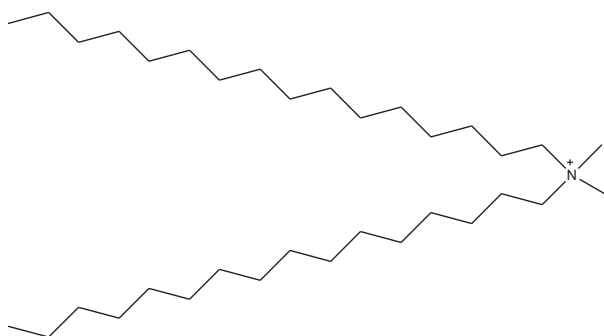


Figure IV - 29 : Formule développée de l'ammonium quaternaire modifiant la MMT étudiée

Le pic de diffraction associé au plan (001) sur le diffractogramme aux petits angles (Figure IV - 30) permet de calculer la distance interfoliaire de la charge. Celle-ci est de 3,25 nm.

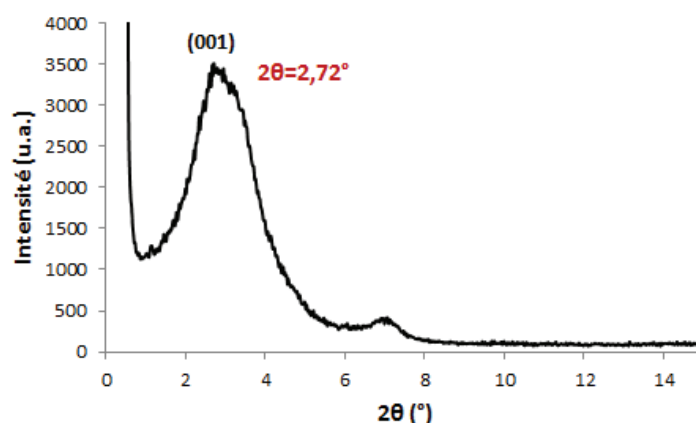


Figure IV - 30 : Diffractogramme présentant la structure cristalline de la MMT ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ )

Sur l'analyse thermogravimétrique présentée en Figure IV - 31, on observe une première perte de masse associée à la perte d'eau intervenant autour de 100°C (1,8%). La seconde perte de masse

correspond à la dégradation des espèces organiques intercalées entre les feuillets de la MMT. Le taux de résidus est de 68,5%.

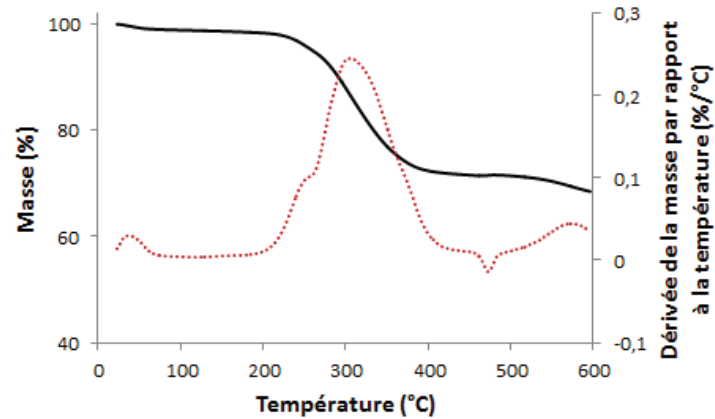


Figure IV - 31 : Comportement thermique de la montmorillonite (ATG sous Hélium, 10°C.min<sup>-1</sup>)

Nous avons étudié l'adsorption de vapeur d'eau de la MMT ditallow (Figure IV - 32). L'isotherme obtenue est de type BET II. On constate qu'à haute activité, la quantité d'eau sorbée est relativement importante (de l'ordre de 6%). E. Picard a observé un comportement similaire avec la MMT tallow qu'elle a étudiée.<sup>18</sup>

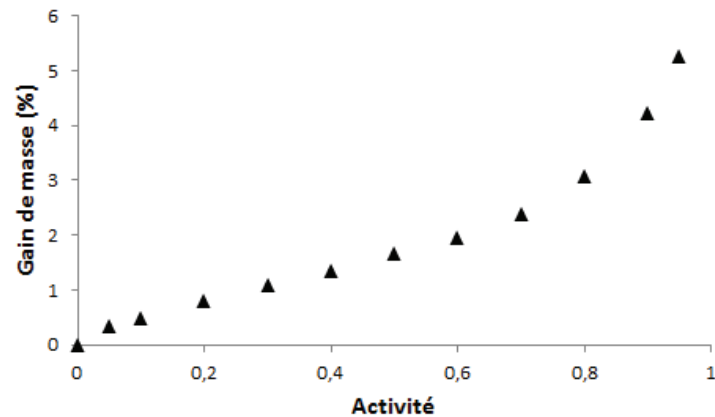


Figure IV - 32 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau (25°C) de la MMT

Nous avons modélisé l'isotherme grâce à l'équation de GAB (Tableau IV - 13).

Tableau IV - 13 : Valeurs des paramètres de la modélisation de GAB pour la charge MMT

Charges	$a_m$	$c_{GAB}$	$k$	MRD (%)
MMT	$1,05 \cdot 10^{-2}$	9,057	0,846	2,4

La valeur de  $a_m$  est nettement supérieure à celle observée pour les charges de ZnO modifiées et inférieure à celles déterminées pour les LDH modifiés. Sa capacité à adsorber de l'eau est élevée.



Dans cette première partie, nous avons étudié la modification chimique de différentes charges. Les charges de ZnO ont été modifiées par un alcoxysilane et les LDH par des tensioactifs anioniques à longues chaînes carbonées.

La modification organophile a pour objectif de modifier l'énergie de surface des charges par un changement des espèces présentes à leur surface afin de mieux pouvoir les compatibiliser dans des matrices organiques et de renforcer les affinités Charges/Matrice.

Nous avons pu montrer qu'il était possible de moduler les propriétés de surface des différentes charges avec les agents que nous avons choisis. Les charges modifiées présentent une meilleure hydrophobie de surface. Néanmoins, lorsque l'on étudie les mécanismes d'adsorption de vapeur d'eau, alors que les quantités d'eau adsorbées diminuent considérablement après greffage de silane pour les charges d'oxyde de zinc, on constate que la modification des LDH, elle, favorise l'adsorption d'eau. Les agents qui ont servi à la modification des LDH sont des espèces ioniques ayant une tête fortement polaire qui favorise les interactions avec les molécules d'eau. Toutefois la présence des chaînes alkyles limite le phénomène de formation de multicouches d'eau dans l'espace interfoliaire.

La MMT organomodifiée que nous avons choisie comme charge référence est une charge présentant une affinité à l'eau intermédiaire à celles des charges ZnO modifiées et des LDH modifiés.

## II. Mise en œuvre des nanocomposites

Cette partie est consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de nanocomposites préparés à partir des charges caractérisées précédemment et de la matrice PP décrite dans le Chapitre II. Nous avons choisi de fixer le pourcentage massique de charges à 5%. Ce taux de charges devrait permettre de clairement distinguer les effets éventuels des charges tout en limitant les effets d'agréation qui sont souvent observés pour des taux de charges élevés. Après avoir présenté les conditions de mélange, nous allons étudier l'influence de la nature de la charge (en comparant les charges non traitées d'oxyde de zinc et de LDH) puis voir l'influence de deux voies usuellement reconnues pour améliorer la dispersion des charges : l'ajout d'un compatibilisant dans le système et le traitement de surface des charges. La dernière partie s'attachera à voir s'il est possible d'obtenir une synergie en combinant modification de surface des charges et ajout d'agent compatibilisant.

Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi une mise en œuvre par voie fondu. Les différents mélanges que nous avons étudiés ont été préparés à l'aide d'un mélangeur interne de type HAAKE. La chambre de mélange a une capacité de 50 cm<sup>3</sup>. La vitesse de rotation des pales a été fixée à 50 rpm et la température de mise en œuvre à 230°. Toutes les charges utilisées ont été séchées avant mélange une nuit à 80°C sous vide. Les différents composants des formulations sont tous introduits en même temps dans la chambre de mélange. La Figure IV - 33 illustre pour quelques mélanges l'évolution du couple en fonction du temps de mélange à 230°C. On observe que le couple augmente lors de l'introduction des composants puis se stabilise. Nous avons choisi de fixer la durée de mélange à 5 minutes après la stabilisation du couple pour tous les mélanges. La matrice a subi le même traitement thermomécanique que les composites.

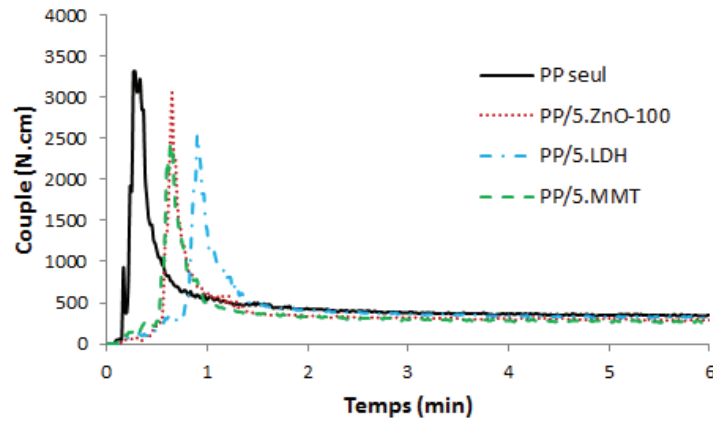


Figure IV - 33 : Evolution du couple en fonction du temps

Nous avons noté que les charges ZnO-50 favorisent la dégradation de la matrice PP (jaunissement), c'est pourquoi notre travail se focalisera sur les charges ZnO-100 et sur les LDH, principalement. La MMT sera utilisée comme une charge de référence.

Après élaboration des mélanges, nous avons préparé des films minces (épaisseurs comprises entre 50 et 200 microns) et des plaques d'1 mm d'épaisseur. Ces échantillons sont obtenus par fusion-compression sous une pression de 50 bars à 230°C. Le temps de compression est de 2min. Les différents échantillons sont ensuite refroidis à température ambiante.

### III. Influence de la nature de la charge

Ce paragraphe est dédié à l'étude des nanocomposites préparés à partir des charges ZnO et LDH non modifiés.

La nomenclature adoptée sera : PP/5.X avec X=Nature de la charge.

#### III.A. Etat de dispersion des charges dans le polymère et transparence

Les photographies présentées dans la Figure IV - 34 montrent l'aspect des films de PP et des composites pour un pourcentage massique de charges de 5% et une épaisseur de film de 100µm.

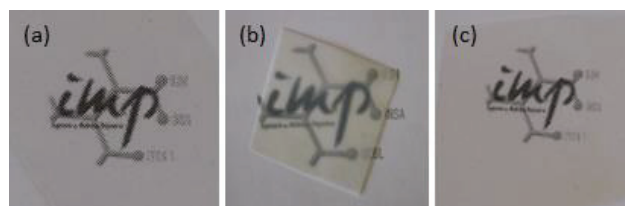


Figure IV - 34 : Photographies des films (a) PP seul, (b) PP/5.ZnO-100 et (c) PP/5.LDH

Le film formulé à partir d'oxyde de zinc est translucide ; sa couleur est un peu jaunâtre. La transparence est conservée pour le film PP/5.LDH.

Les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET) des différents mélanges que nous avons préparés sont présentés en Figure IV - 35 et Figure IV - 36 respectivement.

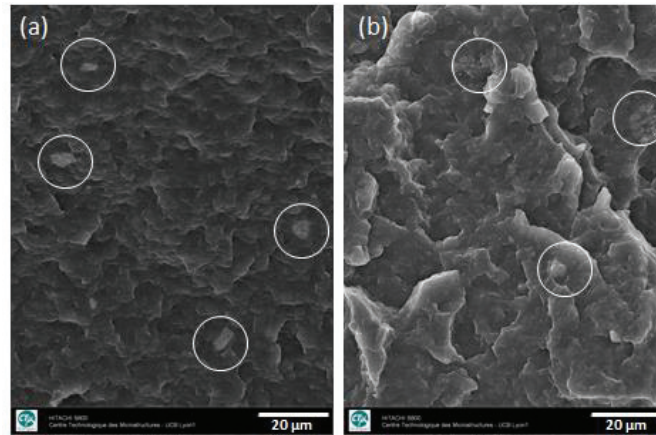


Figure IV - 35 : Observations MEB des nanocomposites (a) PP/5.ZnO-100 et (b) PP/5.LDH

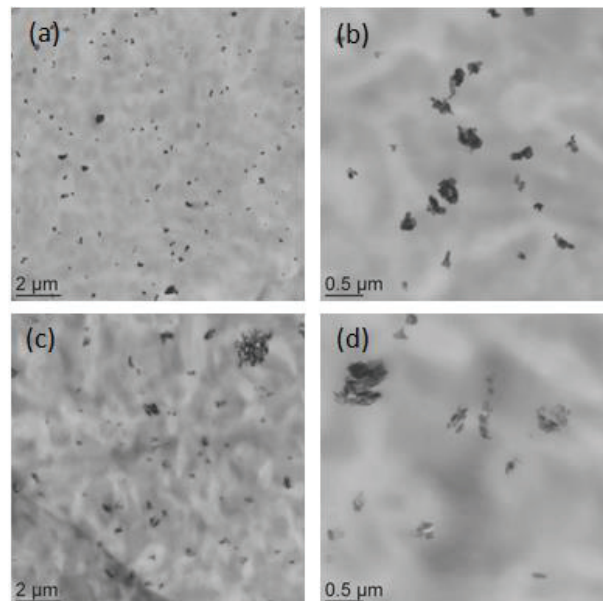


Figure IV - 36 : Observations MET des nanocomposites (a) et (b) PP/5.ZnO-100 et (c) et (d) PP/5.LDH

Les images MEB font apparaître pour les deux formulations considérées la présence d'agrégats d'environ 5 µm. A l'échelle de la microscopie électronique à transmission, la dispersion semble toutefois assez homogène avec des petits amas de charges.

La diffraction des rayons X a été utilisée pour étudier la dispersion des charges lamellaires en complément des analyses microscopiques.

La Figure IV - 37 présente les diffractogrammes obtenus pour le mélange PP/5.LDH sur la gamme de  $2\theta$  allant de 2 à 13°.

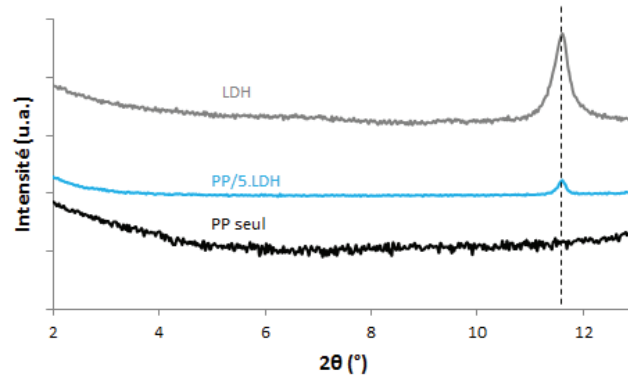


Figure IV - 37 : Diffractogrammes dans la gamme de  $2\theta = 2^\circ$  à  $13^\circ$  du PP seul, des charges LDH et du mélange PP/5.LDH ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ )

On observe un pic de diffraction relatif à  $d_{003}$  pour l'échantillon PP/5.LDH. La position de ce pic correspond à celle des charges initiales montrant que les chaînes de PP ne se sont pas intercalées entre les feuillets. Ainsi, les empilements de charges observés en MEB et MET semblent correspondre à des empilements de feuillets non intercalés. La morphologie du composite est un mélange de petits agrégats bien dispersés, avec toutefois la présence de quelques gros amas.

### III.B. Calcul du taux de charges - Stabilité thermique

La Figure IV - 38 présente les thermogrammes et dérivées de perte de masse obtenus en ATG pour les différentes formulations à base de PP. Les courbes permettent d'une part de calculer le taux de charges à partir des résidus, et d'autre part de déterminer les températures de dégradation. Le Tableau IV - 14 résume l'ensemble de ces caractéristiques.

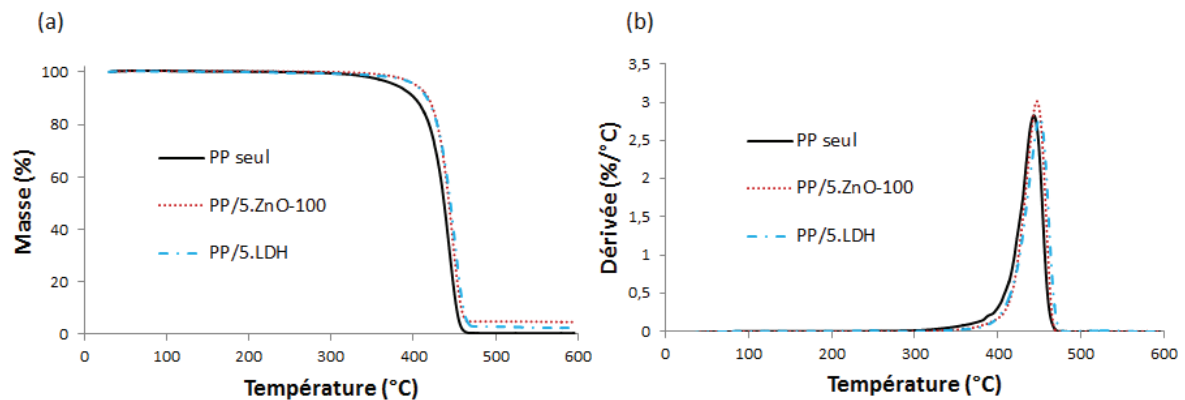


Figure IV - 38 : (a) Comportement thermique du poly(propylène) et de ses nanocomposites et (b) Dérivées des courbes ATG des différentes formulations préparées à base de PP (ATG sous Hélium,  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ )

**Tableau IV - 14 : Températures de dégradation et pourcentages massiques de charges dans les formulations à base de PP (ATG sous Hélium, 10°C.min<sup>-1</sup>)**

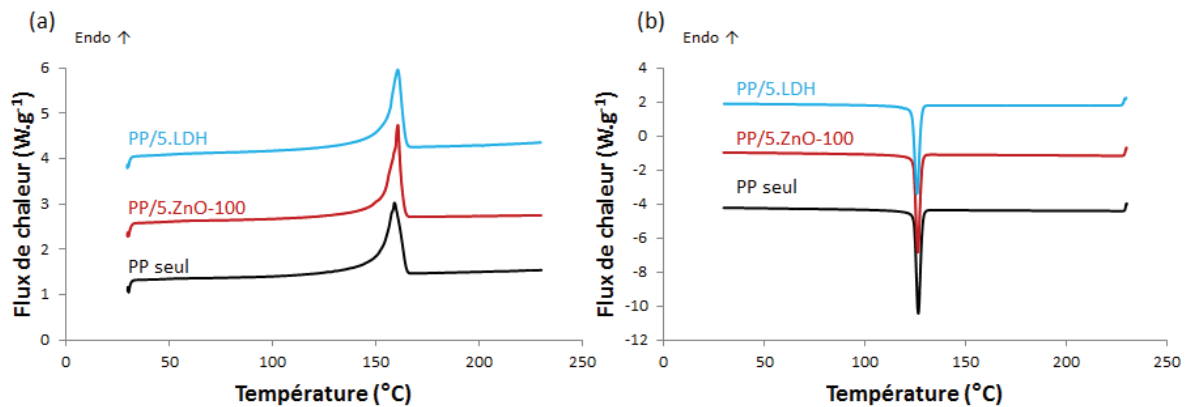
	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	% charges
PP seul	380	443	/
PP/5.ZnO-100	403	448	4,4
PP/5.LDH	395	448	3,9

La présence des charges entraîne une augmentation de plus de 10°C de la température à 5% de dégradation.

Les taux de charge sont du même ordre de grandeur et légèrement plus faibles que ceux visés, ce qui est souvent le cas pour une mise en œuvre par voie fondu.

### III.C. Influence des charges sur la morphologie cristalline du PP

Les données thermiques ainsi que le taux de cristallinité des matériaux nanocomposites ont été déterminés par calorimétrie différentielle. Les thermogrammes sont présentés en Figure IV - 39. Les paramètres caractéristiques tirés de ces analyses DSC sont reportés dans le Tableau IV - 15.

**Figure IV - 39 : Thermogrammes DSC du PP et de ses nanocomposites (a) Montée en température et (b) Descente en température (vitesse de chauffe et de refroidissement : 10°C.min<sup>-1</sup>)****Tableau IV - 15 : Caractéristiques thermiques et taux de cristallinité des nanocomposites à base de PP (vitesse de chauffe et de refroidissement : 10°C.min<sup>-1</sup>)**

	Montée en température		Refroidissement
	T <sub>f</sub> (°C)	Taux de cristallinité (%)	T <sub>c</sub> (°C)
PP seul	159,2	48	126,9
PP/5.ZnO-100	160,8	50	126,5
PP/5.LDH	160,9	49	126,2

Aucune modification significative des températures de fusion, de cristallisation et des taux de cristallinité n'est observée dans les matériaux après introduction des charges. Celles-ci n'ont pas d'effet nucléant, contrairement aux observations de Tang *et al.*<sup>20</sup> et Lonkar *et al.*<sup>21,22</sup> qui ont montré un possible effet nucléant des charges ZnO et LDH.

Pour notre étude, nous utilisons un PP de grade médical transparent. Nous pouvons émettre l'hypothèse de la présence d'agents nucléants dans la matrice qui limiteraient la taille des sphérolites et assureraient ainsi la transparence du polymère. Dans la mesure où le PP serait déjà additivé, il semble logique de ne pas observer d'effet des nanocharges étudiées.

### III.D. Propriétés fonctionnelles

#### III.D.1. Propriétés de transport

##### III.D.1.a. Etude de la sorption de vapeur d'eau

Les différentes charges étudiées présentant une hydrophilie plus importante que la matrice PP dans laquelle elles vont être dispersées (Figure IV - 40a). Les isothermes de sorption de vapeur d'eau des nanocomposites sont présentées en Figure IV - 40b.

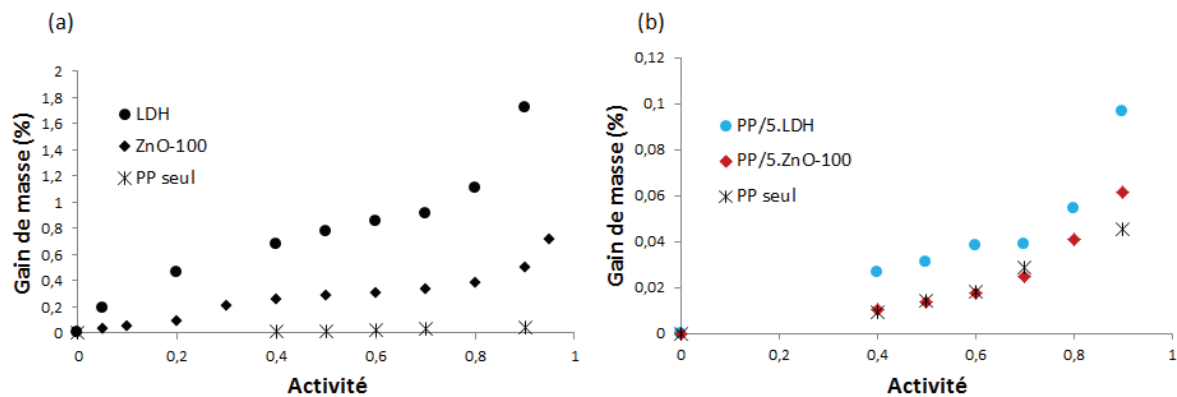


Figure IV - 40 : Isothermes (25°C) d'adsorption de vapeur d'eau des charges et isotherme de sorption du PP

Sur la Figure IV - 40b qui présente les isothermes de sorption du PP et de ses composites, on constate que l'introduction de ZnO conduit à une faible variation des propriétés de sorption en regard du PP seul. Les quantités d'eau sorbées par les matériaux formulés à taux de charges comparables sont logiquement d'autant plus élevées que la charge considérée est hydrophile. Bugatti *et al.*<sup>23</sup> ont observé également une augmentation de la quantité de vapeur d'eau sorbée avec une membrane poly(caprolactone) chargée en LDH.

Nous avons voulu voir si la loi d'additivité régissait le comportement des différents nanocomposites. La loi d'additivité est définie par l'Équation IV - 2, où  $G(a_w)$  représentent les gains de masse et  $\phi$  les fractions massiques des différents composants.

$$G(a_w) = G(a_w)_{matrice} \cdot \phi_{matrice} + G(a_w)_{charges} \cdot \phi_{charges}$$

Équation IV - 2

Les isothermes expérimentales et calculées selon la loi d'additivité sont présentées en Figure IV - 41.

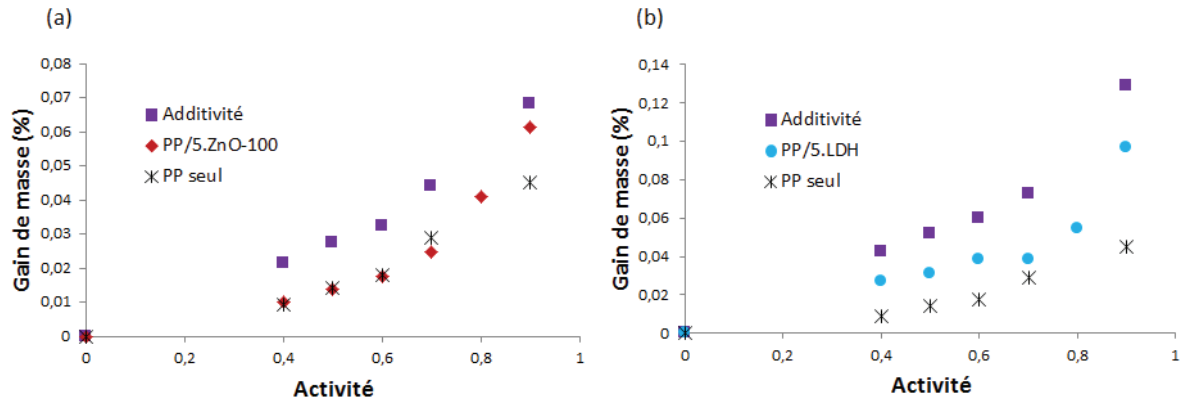


Figure IV - 41 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau (25°C) du PP seul et de nanocomposites contenant 5% de charges : (a) ZnO-100 et (b) LDH – Comparaison avec les isothermes obtenues par la loi d'additivité

Les quantités d'eau sorbées sont dans tous les cas plus faibles que celles calculées par la loi. Nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que la matrice hydrophobe autour des charges limite fortement leur capacité de sorption.

### III.D.1.b. Propriétés barrière aux gaz

La Figure IV - 42 présente les coefficients de perméabilité à l'oxygène des différentes formulations. Les résultats sont une moyenne des mesures effectuées sur au moins deux échantillons.

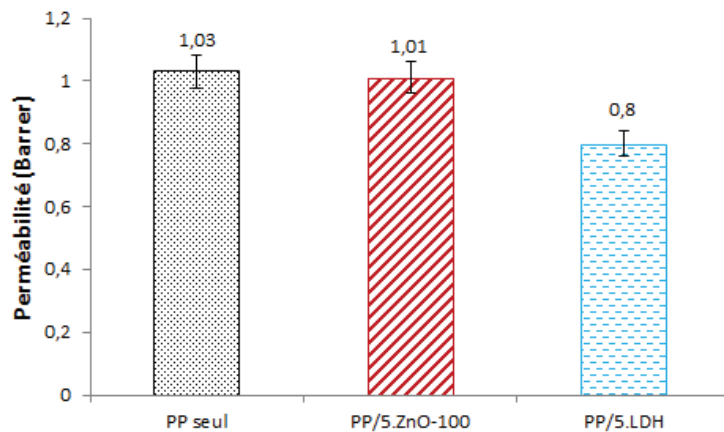


Figure IV - 42 : Perméabilité à l'O<sub>2</sub> (20°C) du PP et de ses composites

L'ajout de charges d'oxyde de zinc dans le poly(propylène) n'a pas d'influence sur la perméabilité à O<sub>2</sub>. Ces observations sont en accord avec les travaux de Lepot *et al.*<sup>24</sup> qui n'ont observé aucune amélioration des propriétés barrière à l'oxygène de matériaux à base de PP après ajout de ZnO. Le faible facteur de forme des particules associé à leur faible pourcentage dans le matériau explique cet



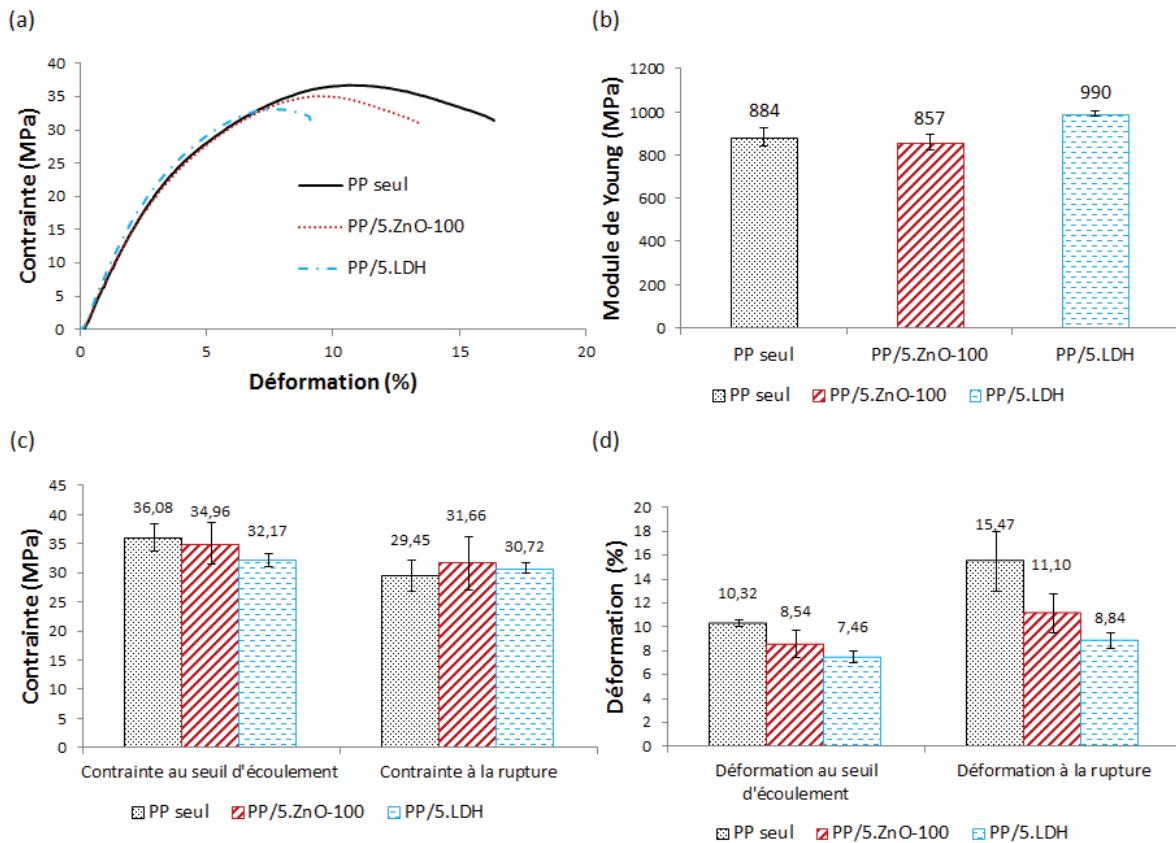
effet. La loi de Maxwell prévoit en effet une perméabilité de 1,02 Barrer pour une fraction volumique de charges introduite égale à  $7,5 \cdot 10^{-3}$ .

L'ajout de charges LDH entraîne une diminution des coefficients de perméabilité à l'oxygène de 20%. Les études menées par Lonkar *et al.*<sup>10</sup> ont montré des diminutions de perméabilité à l'oxygène de l'ordre de 10% pour des systèmes PP/LDH sans compatibilisant.

### III.D.2. Propriétés mécaniques en traction

Afin d'étudier les propriétés mécaniques des échantillons, nous avons réalisé des essais de traction uniaxiale (Annexe IV). Les échantillons sous forme d'éprouvettes H3 ont été sollicités à la vitesse de  $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

La Figure IV - 43a illustre les allures typiques des courbes de traction obtenues pour chaque système. Les données de la Figure IV - 43 (b, c et d) montrent respectivement les évolutions de module de Young, de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement et à la rupture.



**Figure IV - 43 : Propriétés mécaniques en traction ( $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) du PP seul, et des mélanges PP/5.ZnO-100 et PP/5.LDH– (a) Courbes de traction uniaxiale, (b) Valeurs des modules de Young, (c) Valeurs des contraintes au seuil d'écoulement et à la rupture et (d) Valeurs des déformations au seuil d'écoulement et à la rupture**

Pour la matrice polymère seule, les valeurs des caractéristiques mesurées sont en accord avec les données du fournisseur. En effet, la fiche technique du matériau indique une contrainte au seuil d'écoulement (à la vitesse de  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) de 38 MPa pour une elongation de 7,5%. Il est néanmoins à noter que la matrice polymère seule présente une déformation à la rupture qui semble très faible



par rapport à celles qu'on peut trouver classiquement dans la littérature pour un PP (de l'ordre de 100% <sup>25</sup>). Ceci pourrait être attribué à la présence d'agents nucléants dans le PP qui permettent d'obtenir un matériau semi-cristallin transparent mais qui fragilisent le matériau de par la formation de cristaux de faible taille.

L'ajout de ZnO-100 conduit aux modifications de propriétés les plus faibles en regard des charges lamellaires LDH. Ces dernières conduisent à une augmentation du module de Young et à une diminution de la déformation à la rupture.

Ce paragraphe a décrit les nanocomposites à base de PP et de charges ZnO et LDH en termes de structure, morphologie et propriétés.

Pour les deux types de nanocharges non modifiées, nous avons observé la présence d'une dispersion homogène de petits agrégats et de quelques amas microniques.

La présence de ces charges, indépendamment de leur nature, induit une meilleure stabilité thermique des matériaux.

Contrairement à ce qui a pu être observé dans la littérature, aucune de ces charges n'a d'effet nucléant sur le PP, le polymère utilisé en contenant sans doute déjà, et les charges n'apportent pas d'effet supplémentaire.

La capacité de sorption des charges est diminuée quand elles sont dispersées dans la matrice apolaire. L'oxyde de zinc conduit aux modifications de propriétés de transport et mécaniques les plus faibles. Les LDH semblent plus intéressants car ils entraînent une diminution de perméabilité significative.

#### IV. Influence de l'ajout d'un agent compatibilisant dans le système PP/Charges non modifiées

Une voie classique de compatibilisation de systèmes polymère/charges est l'ajout d'un agent compatibilisant à la formulation. Cette approche est très utilisée pour les matrices polyoléfiniques. Les agents compatibilisants les plus usuels sont des polyoléfiniques greffés anhydride maléique.

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence d'un compatibilisant de type PP greffé anhydride maléique (PPgAM) Polybond 3150. Celui-ci provient de la société Chemtura et a un pourcentage massique d'anhydride maléique de 1,3%. Il est généralement attendu que la présence de l'anhydride maléique sur le PP permette de meilleures interactions avec les charges polaires et puisse ainsi apporter une amélioration de la dispersion des charges au sein de la matrice. La formule du PPgAM est donnée en Figure IV - 44.

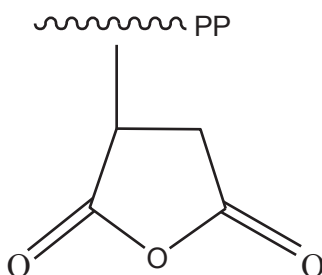


Figure IV - 44 : Formule chimique du poly(propylène) greffé anhydride maléique

Le pourcentage massique de charges étant fixé à 5% dans nos systèmes, nous avons choisi de travailler avec 20% en masse de PPgAM. En effet, ce ratio massique compatibilisant/charges de 4 est connu pour conduire aux dispersions de nanocharges MMT les plus abouties.<sup>19</sup>

Avant la caractérisation des nanocomposites, il est important de caractériser la matrice compatibilisée.

#### IV.A. Caractérisation de la matrice compatibilisée

Les matrices comprenant du compatibilisant seront notées PP/PPgAM. Pour les préparer, nous avons utilisé un mélangeur interne de type HAAKE à 230°C, en ajoutant en une fois les deux sortes de polymères ; la durée de mélange a été de 5 minutes. Des films minces ainsi que des plaques ont été préparés par fusion compression à 230°C. Le PP seul a subi le même procédé de mise en œuvre afin d'avoir la même histoire thermomécanique et de pouvoir être comparé avec la matrice additivée.

Le comportement thermique du PP, du PPgAM et de la matrice compatibilisée PP/PPgAM a été étudié en DSC (Figure IV - 45).

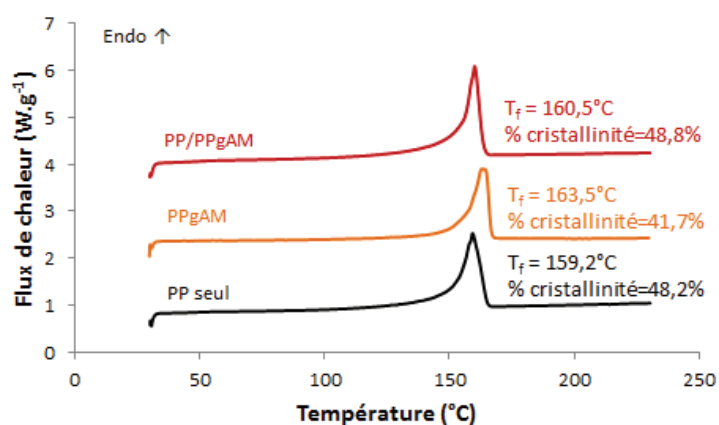


Figure IV - 45 : Thermogrammes DSC (première montée en température) du PP, du compatibilisant PPgAM et de la matrice compatibilisée (vitesse de chauffe : 10°C.min<sup>-1</sup>)

La matrice compatibilisée présente une température de fusion comprise entre celle du PP et celle du PPgAM. L'agent compatibilisant présente une  $T_f$  sensiblement plus élevée que le PP seul. Sa cristallinité est de 41,7%. E. Picard<sup>18</sup> a montré que des matrices de type poly(éthylène) compatibilisées avec du PE greffé anhydride maléique présentaient des taux de cristallinité plus faibles que celui du polymère initial (59,1% au lieu de 65,9%). Dans notre cas, le taux de cristallinité est quasiment identique, dans la limite de l'incertitude de la mesure.

On constate en ATG que la présence d'anhydride maléique permet une légère augmentation de la température de début de dégradation (en atmosphère inerte) du matériau (Figure IV - 46). La température correspondant à 5% de dégradation passe de 380°C à 391°C.

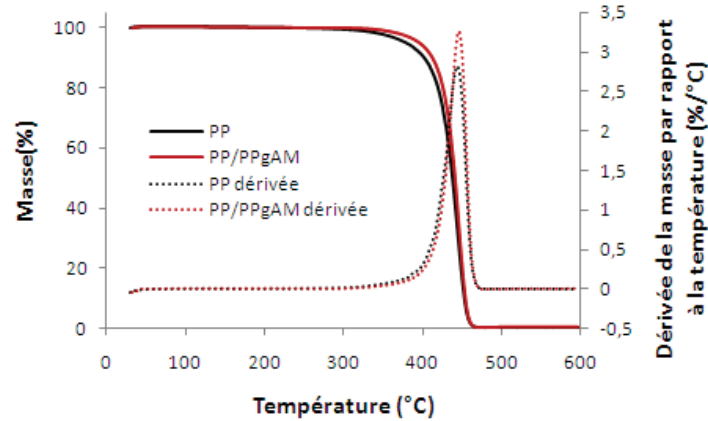


Figure IV - 46 : Comportement thermique du PP et du PP/PPgAM (ATG sous Hélium, 10°C.min<sup>-1</sup>)

La matrice PP/PPgAM sorbe des quantités d'eau supérieures à celles prises par le poly(propylène) (Figure IV - 47). Ceci peut être dû à la polarité apportée par l'anhydride maléique. Cependant, le gain de masse reste très faible (inférieur à 0,1% même à haute activité).

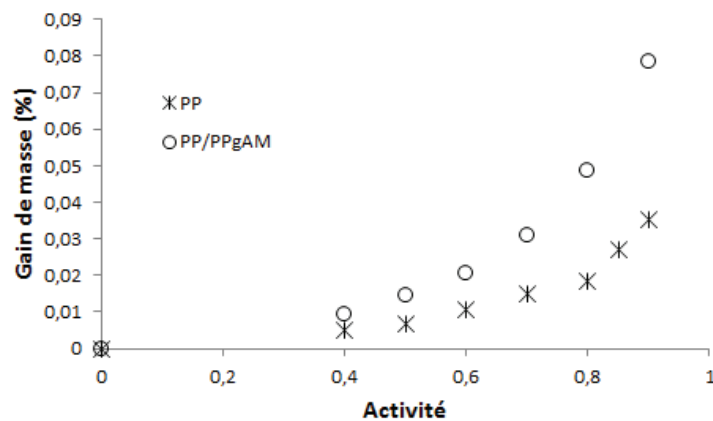


Figure IV - 47 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau (25°C) du PP et du PP/PPgAM

L'ajout de compatibilisant au PP ne modifie pas de manière significative les propriétés de transport à l'oxygène. Le coefficient de perméabilité est de 1,03 Barrer.

Les essais mécaniques en traction ont montré que le mélange PP/PPgAM présente un module de Young plus élevé et une elongation à la rupture plus faible que la matrice poly(propylène) non additivée (Figure IV - 48 et Tableau IV - 16). Les caractéristiques au seuil d'écoulement restent similaires.

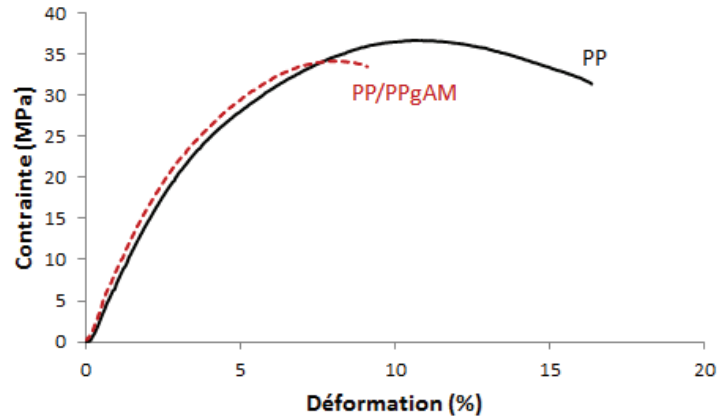


Figure IV - 48 : (a) Comportement mécanique en traction uniaxiale du PP et du PP/PPgAM (vitesse de déformation : 20mm.min<sup>-1</sup>)

Tableau IV - 16 : Propriétés mécaniques en traction du PP et du PP/gAM

	Module de Young (MPa)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Déformation au seuil d'écoulement (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PP	884 +/- 42	36 +/- 2,3	10 +/- 0,2	29 +/- 2,7	15 +/- 2,5
PP/PPgAM	965 +/- 10	34 +/- 0,2	8 +/- 0,2	33 +/- 0,7	9 +/- 0,7

#### IV.B. Propriétés des nanocomposites PP/PPgAM/Charges non modifiées

Les différents mélanges formulés pour l'étude de l'influence de l'ajout de PPgAM seront notés : PP/PPgAM/5.X avec X=Nature de la charge.

##### IV.B.1. Etat de dispersion des charges

Les observations MET (Figure IV - 49 pour les charges ZnO-100 et Figure IV - 50 pour les LDH) montrent que l'introduction de PPgAM améliore la qualité de la dispersion dans le sens où la taille des objets diminue. On conserve néanmoins en majorité des petits agrégats.

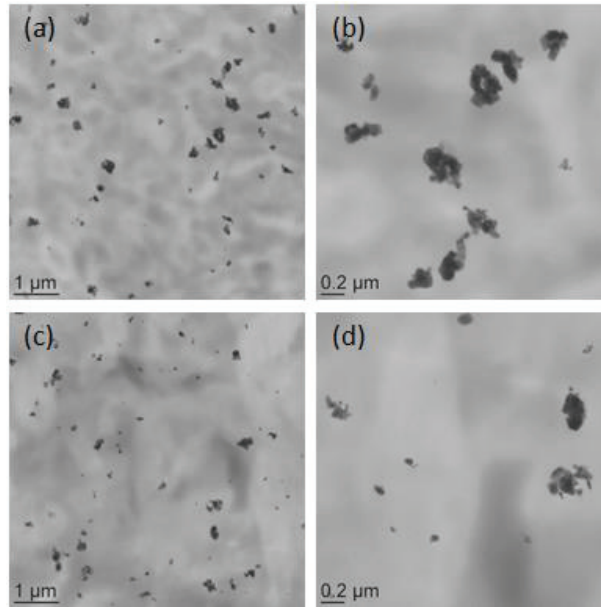


Figure IV - 49 : Observations MET des nanocomposites (a) et (b) PP/5.ZnO-100 et (c) et (d) PP/PPgAM/5.ZnO-100

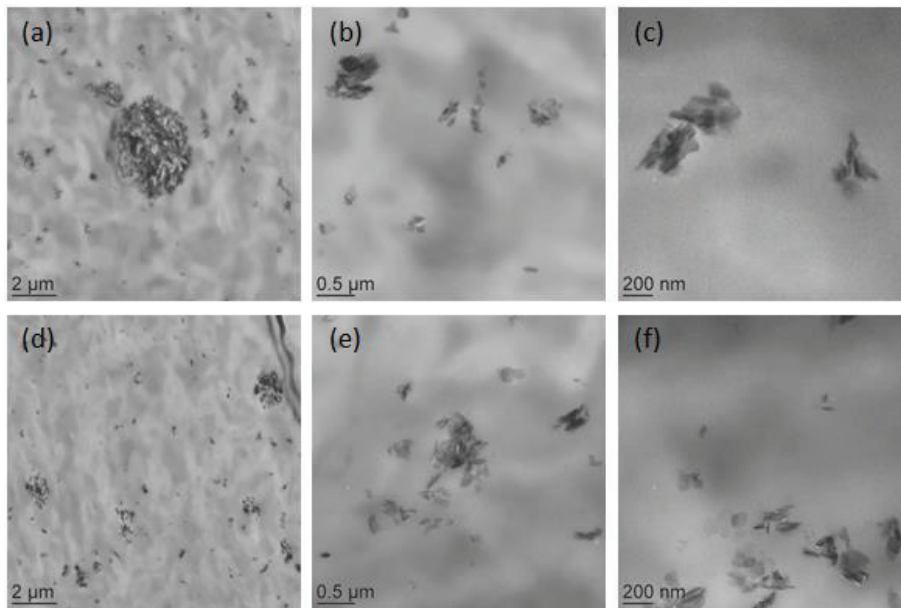


Figure IV - 50 : Observations MET des nanocomposites (a), (b) et (c) PP/5.LDH et (d), (e) et (f) PP/PPgAM/5.LDH

On voit sur le diffractogramme de la Figure IV - 51 que pour le mélange compatibilisé, le pic de diffraction correspondant au plan (003) des LDH apparaît à la même valeur de  $2\theta$  que pour la charge initiale ou encore le film PP/5.LDH. La distance interfeuillet n'est pas modifiée par l'introduction de PPgAM dans le mélange.

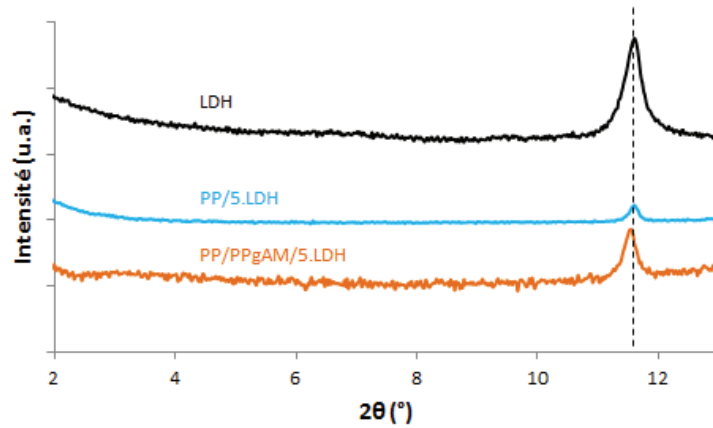


Figure IV - 51 : Diffractogrammes dans la gamme de  $2\theta = 2^\circ$  à  $13^\circ$  des charges LDH et des mélanges PP/5.LDH et PP/PPgAM/5.LDH ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ )

## IV.B.2. Propriétés de transport

### IV.B.2.a. Etude de la sorption de vapeur d'eau

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau des composites compatibilisés sont présentées en Figure IV - 52.

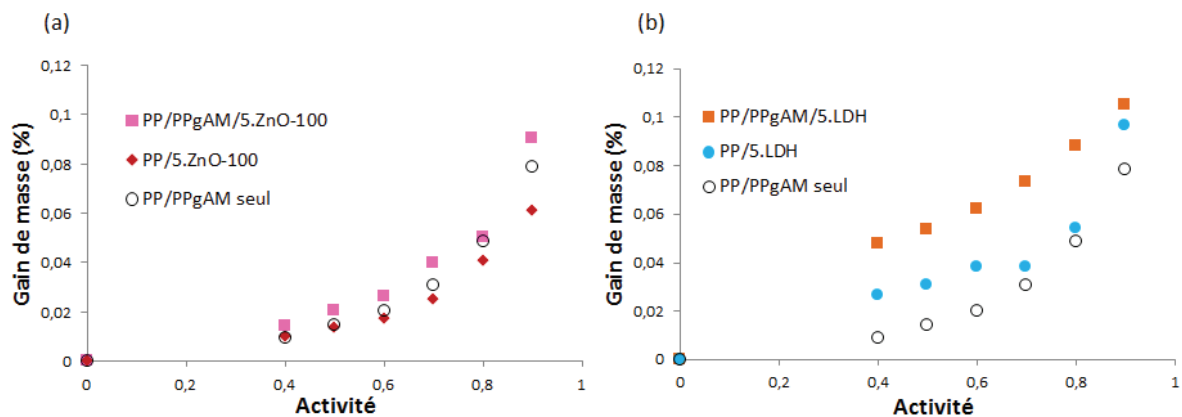


Figure IV - 52 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau (25°C) de la matrice compatibilisée et des nanocomposites (a) PP/5.ZnO-100 et PP/PPgAM/5.ZnO-100 et (b) PP/5.LDH et PP/PPgAM/5.LDH

Les mélanges compatibilisés sorbent légèrement plus de vapeur d'eau que les matériaux sans PPgAM. La présence des fonctions anhydrides entraîne une plus grande polarité du matériau et par conséquent une meilleure affinité pour l'eau. Néanmoins, l'effet reste assez modeste dans la mesure où l'on se trouve dans des gammes de gains de masse très faibles.

### IV.B.2.b. Propriétés barrière aux gaz

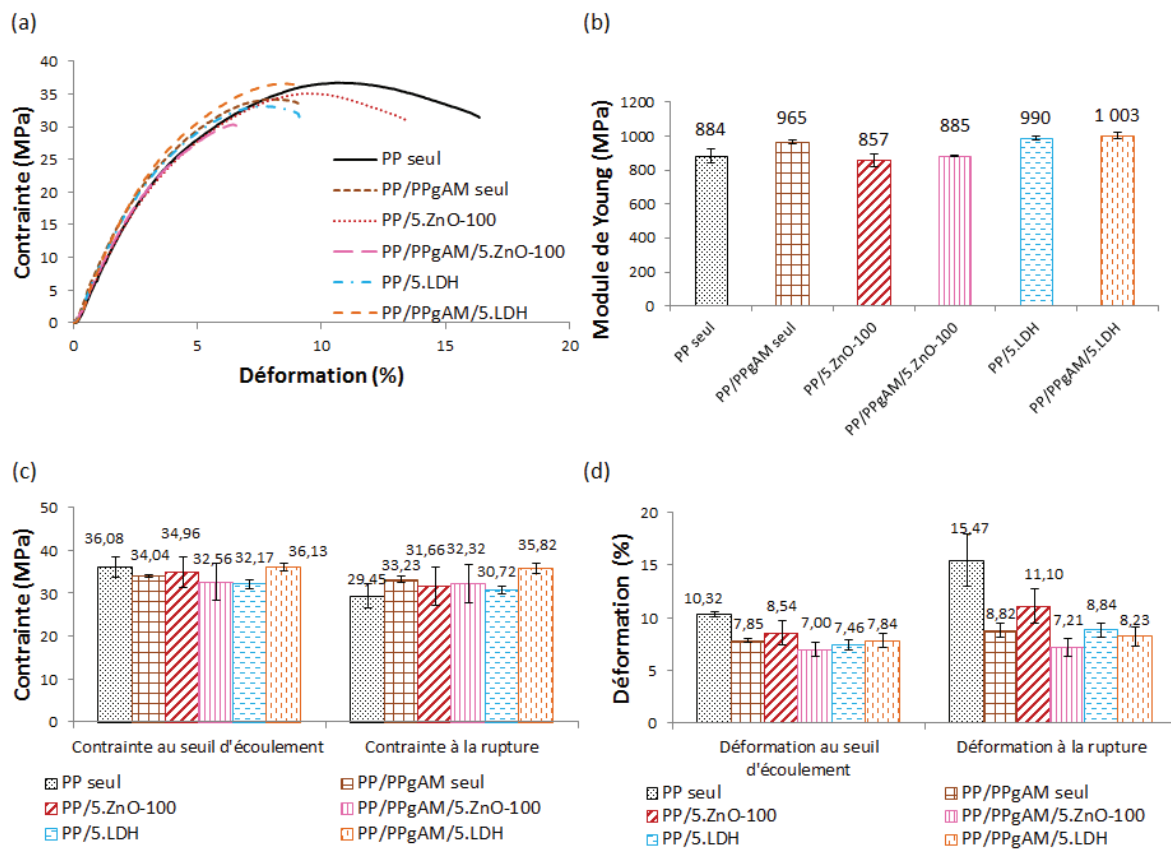
La perméabilité à l'oxygène a été mesurée à 20°C pour les nanocomposites préparés avec la matrice compatibilisée.

Le coefficient de perméabilité observé pour l'échantillon PP/PPgAM/5.ZnO-100, à savoir 1,04 Barrer, est similaire à celui de son homologue non compatibilisé.

Pour le mélange PP/PPgAM/5.LDH, la valeur est du même ordre de grandeur que celle de la matrice seule (0,99 Barrer). L'introduction de l'agent compatibilisant dans le mélange à base de LDH entraîne une augmentation de la perméabilité à l'oxygène, et ce malgré une dispersion un peu plus aboutie des charges.

### IV.B.3. Propriétés mécaniques en traction

Les résultats de l'étude sur l'influence du PPgAM en traction uniaxiale pour le PP, le PP compatibilisé et les composites contenant 5% de ZnO-100 et de LDH sont reportés en Figure IV - 53.



**Figure IV - 53 : Propriétés mécaniques en traction des matrices PP seul et PP/PPgAM seul, et des mélanges préparés à base de ZnO-100 et de LDH – (a) Courbes de traction uniaxiale, (b) Valeurs des modules de Young, (c) Valeurs des contraintes à la rupture et (d) Valeurs des allongements à la rupture**

Au vu des incertitudes, on peut dans un premier temps dire que les modules de Young ne sont pas affectés par la présence du PPgAM (Figure IV - 53b). De même, les déformations au seuil d'écoulement restent du même ordre de grandeur (Figure IV - 53d). La rupture se fait pour des déformations plus faibles lorsque la matrice est compatibilisée, et ce pour toutes les charges.

Les contraintes à la rupture sont du même ordre de grandeur pour les échantillons à base d'oxyde de zinc. Elles augmentent très légèrement dans le cas des charges lamellaires en présence de PPgAM.

En ajoutant un compatibilisant de type PP greffé anhydride maléique, la dispersion des charges dans le PP est plus fine, cependant, aucune amélioration des propriétés barrière n'est observée. Les caractéristiques mécaniques restent globalement du même ordre de grandeur que lorsque la matrice n'est pas compatibilisée.

## V. Influence du traitement de surface des charges

Nous allons, dans ce paragraphe, observer les conséquences de la modification chimique sur les caractéristiques structurales, morphologiques et fonctionnelles des nanocomposites.

Dans la revue bibliographique, nous avons vu l'intérêt qu'il y avait de modifier la surface des charges inorganiques afin d'optimiser leur dispersion dans des matrices organiques apolaires.

Nous avons ainsi greffé un trialcoxysilane à la surface des charges d'oxyde de zinc et entrepris de modifier les charges LDH par le procédé de calcination-reconstruction pour deux tensioactifs anioniques, le SDS et le SDBS (cf paragraphe I). Nous allons observer si ces modifications conduisent à un changement de la morphologie et des propriétés barrière.

L'introduction de MMT ditallow dans le PP sera également étudiée afin de comparer les caractéristiques des nanocomposites à un nanocomposite plus classiquement étudié.

La nomenclature adoptée sera : PP/5.X-Y avec X=Nature de la charge et Y=Agent modifiant.

Pour les composites à base de montmorillonite, celle-ci étant modifiée industriellement, nous utiliserons la nomenclature PP/5.MMT.

Les nanocomposites préparés à base de ZnO-100-Si sont toujours translucides. Les matériaux à base de LDH modifiés et de MMT sont transparents.

### V.A. Etat de dispersion des charges modifiées dans le polymère

Les modifications de surface appliquées aux charges ZnO-100 et LDH entraînent une amélioration de l'état de dispersion des charges comme le montrent les images MEB et TEM des différents types de nanocharges (Figure IV - 54 pour l'oxyde de zinc et Figure IV - 55 pour les LDH).

Dans le cas des charges LDH-SDBS, on semble avoir des amas de charges gonflées. On n'observe plus la présence d'agrégats à l'échelle du micron, et les tailles des petits amas de charges initialement observés pour les charges non traitées chimiquement diminuent de manière significative. Cet effet est particulièrement sensible pour les charges ZnO-100-Si et LDH-SDS.



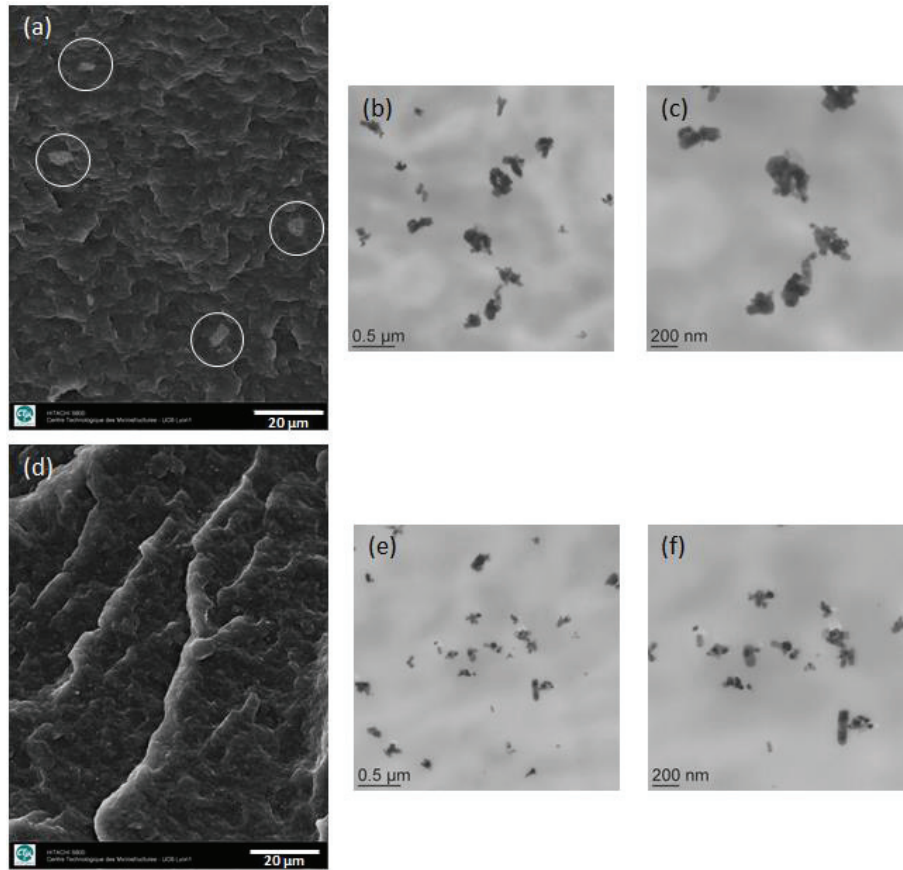


Figure IV - 54 : Observations MEB [(a) et (d)] et MET [(b), (c), (e) et (f)] des nanocomposites PP/5.ZnO-100 (ligne du haut) et PP/5.ZnO-100-Si (ligne du bas)

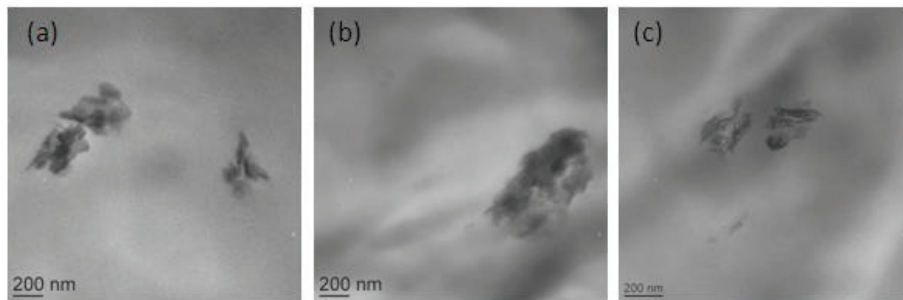


Figure IV - 55 : Observations MET des nanocomposites (a) PP/5.LDH, (b) PP/5.LDH-SDBS et (c) PP/5.LDH-SDS

En ce qui concerne la MMT, on observe en MEB sur la Figure IV - 56a la présence de gros agglomérats de charges dans la matrice. A l'échelle de la microscopie électronique à transmission, on observe néanmoins des amas de charges plus petits.

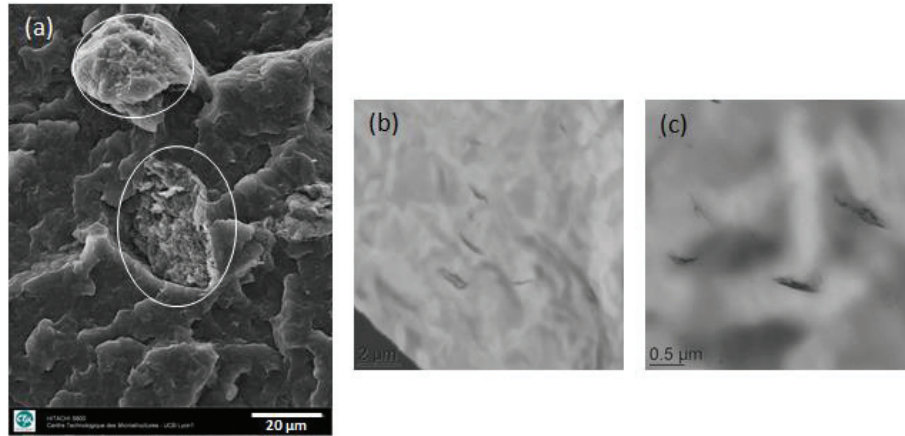


Figure IV - 56 : Observations MEB (a) et MET (b) et (c) du nanocomposite PP/5.MMT

La dispersion des charges lamellaires peut aussi être analysée en DRX (Figure IV - 57).

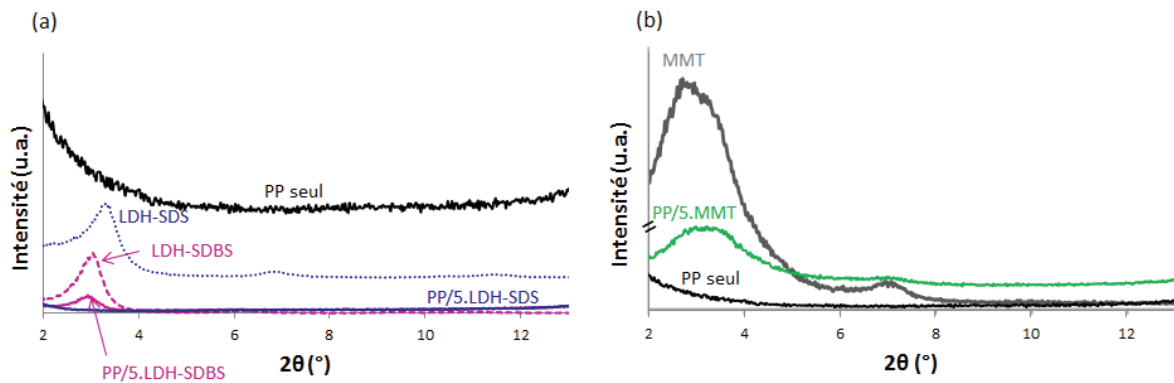


Figure IV - 57 : Diffractogrammes dans la gamme de  $2\theta = 2^\circ$  à  $13^\circ$  des nanocomposites formulés à base de (a) LDH modifiés et (b) MMT ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ )

Sur la Figure IV - 57a, dans le cas du film PP/5.LDH-SDBS, on observe un léger décalage du pic de diffraction relatif à  $d_{003}$  vers les petits angles. La distance interfoliaire est de 3,10nm ( $2\theta=2,85^\circ$ ) au lieu de 2,90nm pour la charge LDH-SDBS, signe de l'obtention d'une morphologie intercalée. Lorsque les charges sont modifiées par le SDS, on n'observe pas de signal sur le diffractogramme correspondant au mélange PP/5.LDH-SDS. Au vu du cliché MET (Figure IV - 55c), on devrait pourtant pouvoir mettre en évidence par DRX la présence de petits amas. Ce phénomène est assez souvent observé et relié à des orientations d'amas non propices à la détection de la distance interfoliaire.

Les diffractogrammes de la Figure IV - 57b indiquent que le pic de diffraction caractéristique de  $d_{001}$  de la MMT n'est pas décalé lorsque les charges sont dispersées dans le PP. Les chaînes du polymère ne s'intercalent pas entre les lamelles.

## V.B. Analyse thermique et morphologie

Les résultats d'ATG (Figure IV - 58 et Tableau IV - 17) montrent que la modification de surface des charges n'entraîne pas d'augmentation supplémentaire de la température  $T_{5\%}$  par rapport aux charges non modifiées. Néanmoins,  $T_{\text{max}}$  est sensiblement augmentée lorsque les charges ZnO-100 et

LDH sont modifiées. En ce qui concerne La MMT, la présence des charges induit l'augmentation de la température de début de dégradation, cependant le nanocomposite se dégrade plus rapidement que la matrice PP.

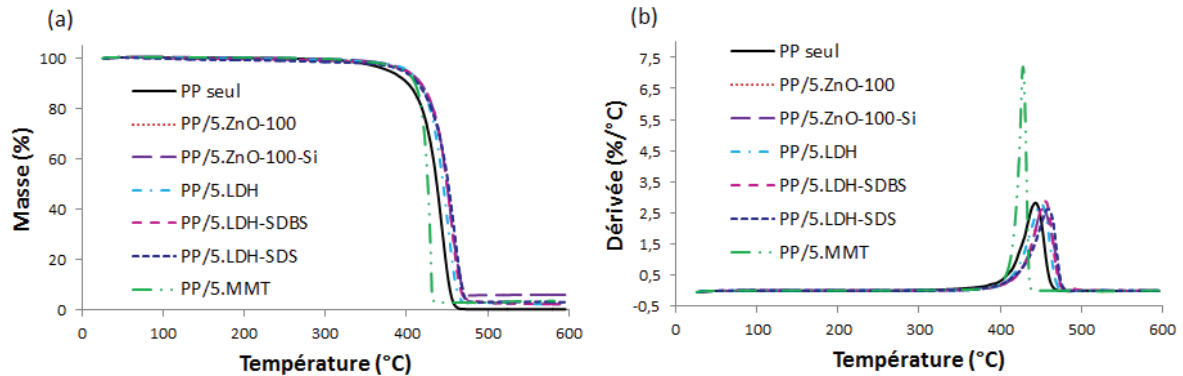


Figure IV - 58 : Comportement thermique du PP et des nanocomposites contenant les charges ZnO-100, ZnO-100-Si, LDH, LDH-SDS, LDH-SDBS et MMT et (b) Dérivées des courbes ATG (ATG sous Hélium,  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ )

Tableau IV - 17 : Températures de dégradation des mélanges à base de PP (ATG sous Hélium,  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ )

	$T_{5\%}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PP seul	380	443
PP/5.ZnO-100	403	448
PP/5.ZnO-100-Si	400	453
PP/5.LDH	395	448
PP/5.LDH-SDBS	400	456
PP/5.LDH-SDS	396	460
PP/5.MMT	392	427

Les résultats DSC (Tableau IV - 18) montrent que les charges traitées n'entraînent pas de modification significative de la morphologie cristalline du polymère. Les variations de  $T_f$  et du taux de cristallinité restent de l'ordre de l'incertitude.

Tableau IV - 18 : Caractéristiques thermiques et taux de cristallinité du PP et des composites à base de ZnO-100, ZnO-100-Si, LDH, LDH-SDS, LDH-SDBS et MMT (vitesse de chauffe et de refroidissement :  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ )

	Montée en température		Refroidissement
	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Taux de cristallinité (%)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PP seul	159,2	48,2	126,9
PP/5.ZnO-100	160,8	50,1	126,5
PP/5.ZnO-100-Si	157,4	47,2	126,5
PP/5.LDH	160,9	49,1	126,2
PP/5.LDH-SDBS	159,1	49,0	126,5
PP/5.LDH-SDS	159,3	45,4	127,0
PP/5.MMT	160,0	49,2	126,7

## V.C. Propriétés fonctionnelles

### V.C.1. Propriétés de transport

#### V.C.1.a. Etude de la sorption de vapeur d'eau

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau des mélanges PP/5.ZnO-100, PP/5.ZnO-100-Si, PP/5.LDH, PP/5.LDH-SDBS, PP/5.LDH-SDS et PP/5.MMT sont comparées à celle du PP seul en Figure IV - 59.

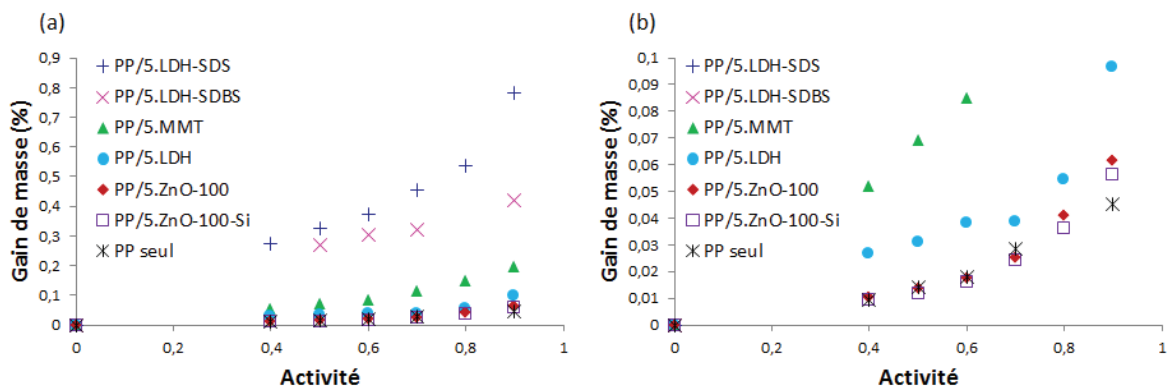


Figure IV - 59 : (a) Isothermes de sorption de vapeur d'eau (25°C) du PP et des nanocomposites et (b) Zoom sur la gamme de gains de masse 0-0,1%

Les quantités d'eau sorbées restent inférieures à 1% pour tous les matériaux. Elles augmentent naturellement avec l'hydrophilie de la charge.

Les gains de masse correspondant à chacun des échantillons chargés en oxyde de zinc sont faibles et similaires à ceux du PP seul.

Comme nous l'avons vu pour les LDH dans une partie précédente (paragraphe I.C.2.), la modification chimique par un tensioactif anionique augmente considérablement la prise en eau des LDH initiaux. Dans le cas des nanocomposites élaborés avec les LDH traités, on constate des prises en eau importantes par rapport aux nanocomposites de base. Lorsqu'on applique la loi d'additivité

(Équation IV - 2), on constate que les valeurs expérimentales restent toujours inférieures à celles calculées par la loi d'additivité pour les charges LDH-SDBS. La matrice enrobe bien les charges, et elle limite la capacité de sorption des charges. Pour les LDH modifiés par du SDS, à l'activité de 0,9, la valeur observée est supérieure à celle prédite par la loi d'additivité.

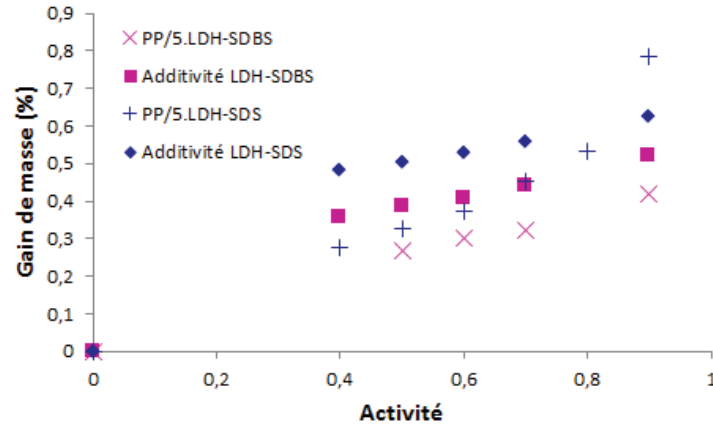


Figure IV - 60 : Isothermes de sorption de vapeur d'eau (25°C) des mélanges PP/5.LDH-SDS et PP/5.LDH-SDBS – Comparaison avec les isothermes obtenues par la loi d'additivité

#### V.C.1.b. Propriétés barrière aux gaz

Les propriétés barrière à l'oxygène des nanocomposites préparés à partir du ZnO-100-Si ne changent pas significativement par rapport aux mélanges formulés avec les charges non modifiées (1,03 Barrer au lieu de 1,01 Barrer), et ce même si les renforts sont mieux dispersés au sein du polymère. Ceci est dû à la faible quantité de charges introduite dans le PP et au facteur de forme faible de l'oxyde de zinc.

La perméabilité à l'oxygène des matériaux à base de charges LDH modifiées n'a pas pu être mesurée, même si les dispersions au sein de la matrice sont plus abouties. La modification de surface des charges a été effectuée par des tensioactifs à longue chaîne carbonée. Bien que favorisant une meilleure dispersion dans le polymère, il se peut que la présence du tensioactif crée la formation d'interfaces diffusives facilitant la diffusion des petites molécules et entraînant ainsi une augmentation de la perméabilité. Du fait de la capacité d'échange anionique élevée de la charge, et de la masse molaire de l'agent modifiant, il y a en effet présence d'une grande quantité de surfactant sur les charges (supérieure à 45% massique). Quand on introduit 5% massique de charges, on introduit en réalité presque autant de tensioactif que d'entités inorganiques.

Dal Pont <sup>26</sup> a observé un phénomène similaire pour la dispersion dans une matrice élastomère de charges lamellaires  $\alpha$ -ZrP modifiées à la CEC (capacité d'échange cationique) par des amines à longues chaînes du fait de la combinaison, là encore, d'une capacité d'échange ionique élevée et d'agents modifiants à longues chaînes hydrocarbonées.

La perméabilité à l'oxygène du nanocomposite élaboré à partir de MMT ditallow est beaucoup plus élevée que celle de la matrice seule. On peut expliquer ce phénomène par la présence d'agrégats de taille micronique et à de mauvaises interfaces créant des chemins de diffusion préférentiels. Des études antérieures ont montré la nécessité d'introduire des MMT modifiées mais également un agent compatibilisant pour obtenir des améliorations de propriétés barrière. <sup>18</sup>

### V.C.2. Propriétés mécaniques en traction

La Figure IV - 61 résume les caractéristiques mécaniques obtenues en traction uniaxiale.

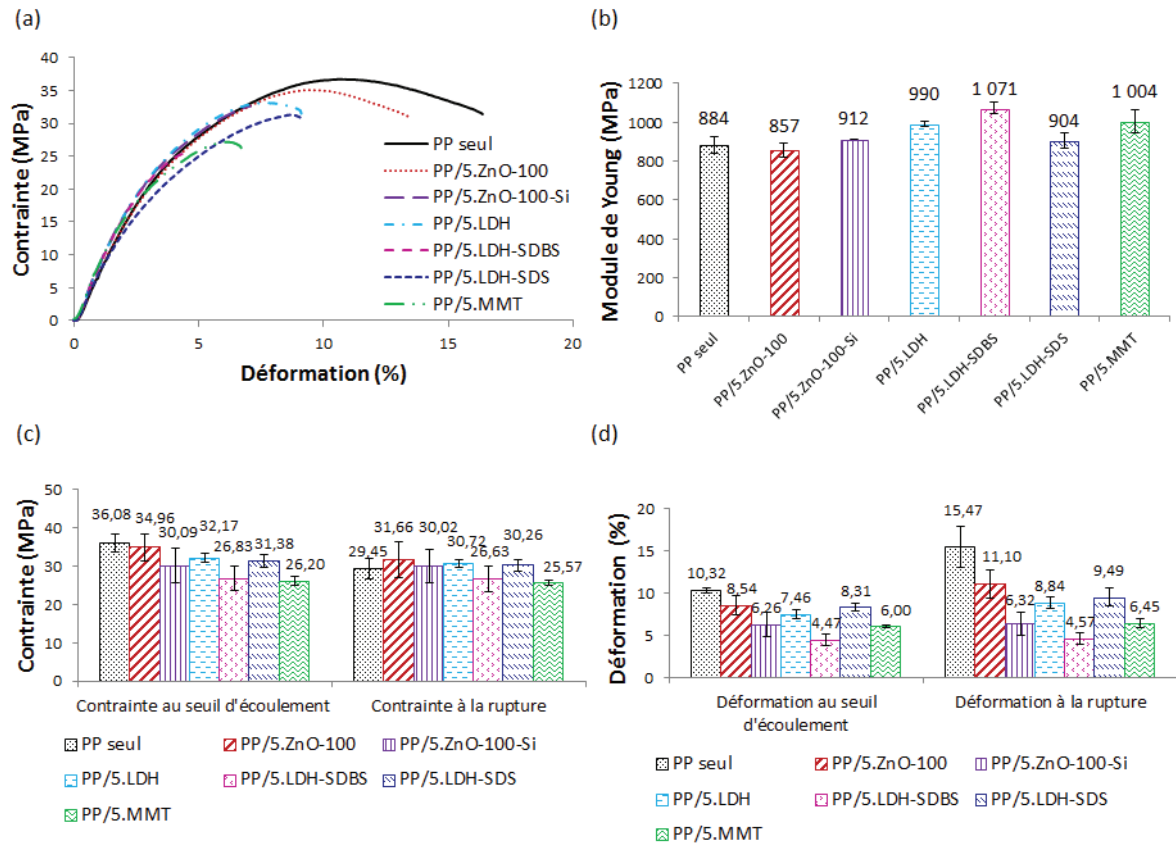


Figure IV - 61 : Propriétés mécaniques en traction ( $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) du PP seul, et des mélanges PP/5.ZnO-100, PP/5.ZnO-100-Si, PP/5.LDH, PP/5.LDH-SDBS, PP/5.LDH-SDS et PP/5.MMT – (a) Courbes de traction uniaxiale, (b) Valeurs des modules de Young, (c) Valeurs des contraintes au seuil d'écoulement et à la rupture et (d) Valeurs des déformations au seuil d'écoulement et à la rupture

La modification des charges ZnO-100 entraîne une augmentation du module de Young, et une diminution de la déformation à la rupture en regard des charges non traitées. L'augmentation du module par rapport au PP seul reste toutefois limitée.

Pour le mélange préparé à base de LDH-SDS, il y a assez peu de différences par rapport au composite PP/LDH. Pour le composite PP/LDH-SDBS, il y a augmentation du module de Young au détriment de la contrainte et de la déformation à la rupture. L'effet des amas gonflés de charges est donc plus marqué que celui des amas de charges plus compacts.

La MMT induit un comportement assez similaire à celui entraîné par les charges LDH-SDBS, à savoir une augmentation du module d'élasticité et une diminution très importante des contraintes et des déformations au seuil d'écoulement et à la rupture.

Nous avons vu dans cette partie que la modification de surface des charges permet d'obtenir des états de dispersion affinés que ce soit pour les charges ZnO-100 ou les LDH. La présence



simultanée d'agrégats de MMT organomodifiée de taille importante visibles en MEB, et de petits amas de feuillets observés par MET a été mise en évidence.

En comparaison de l'introduction de charges non traitées, la stabilité thermique reste inchangée, tout comme la morphologie cristalline de la matrice après introduction des charges modifiées au laboratoire. La MMT traitée industriellement entraîne une augmentation de la température de début de dégradation du matériau, cependant celle-ci se fait plus rapidement avec cette charge.

Les quantités d'eau sorbées restent inchangées pour les mélanges effectués à partir des charges d'oxyde de zinc, et augmentent légèrement pour les mélanges élaborés avec des LDH modifiés, néanmoins les gains de masse sont toujours inférieurs à 1%. L'influence des traitements de surface sur les propriétés barrière à l'oxygène n'entraîne dans le meilleur des cas (c'est-à-dire pour les charges sphériques ZnO-100) aucun changement : en effet, malgré une dispersion plus aboutie des nanofeuillets dans la matrice PP, il nous a été impossible de mesurer le coefficient de perméabilité des composites élaborés à partir des LDH modifiés par les tensioactifs anioniques. Ceux-ci semblent favoriser la création d'interfaces diffusives.

Les propriétés mécaniques des mélanges élaborés à partir de charges ZnO-100-Si ou de LDH-SDS sont similaires aux formulations références. La MMT et les charges LDH-SDBS donnent des comportements mécaniques similaires.

## VI. Synergie entre traitement de surface et introduction d'un agent compatibilisant ?

Nous avons vu que l'ajout d'un agent compatibilisant ou un traitement de surface des charges inorganiques permettait d'améliorer la dispersion dans le polymère. Il semble donc intéressant de voir si les effets des deux facteurs peuvent être additionnés.

La nomenclature des différentes formulations que nous allons étudier est la suivante : PP/PPgAM/5.X-Y avec X=Nature de la charge et Y=Agent modifiant.

### VI.A. Cas des nanocomposites à base d'oxyde de zinc

Les clichés MET (Figure IV - 62) montrent que la combinaison de la modification de surface de la charge et de l'ajout d'un agent compatibilisant permet une meilleure dispersion des nanocharges par rapport au mélange initial PP/5.ZnO-100.

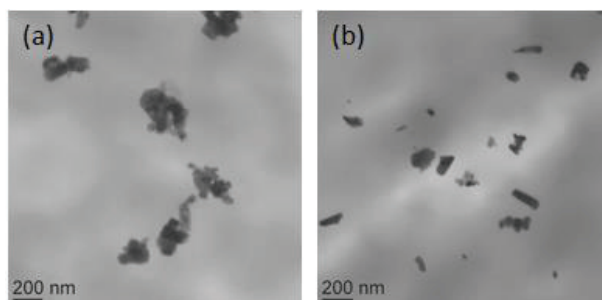


Figure IV - 62 : Observations MET de (a) PP/5.ZnO-100 et (b) PP/PPgAM/5.ZnO-100-Si

La perméabilité à l'oxygène de l'échantillon PP/PPgAM/5.ZnO-100-Si est de 0,99 Barrer ; elle est similaire à celle observée pour le composite PP/5.ZnO-100-Si et similaire à celle du PP initial et du mélange PP/PPgAM. De par la géométrie des charges, et le faible taux de charges incorporé, il est normal de ne pas observer de meilleures propriétés barrière.

## VI.B. Cas des nanocomposites à base de montmorillonite

Sur le diffractogramme correspondant au film PP/PPgAM/5.MMT (Figure IV - 63), on constate que le pic caractéristique de la MMT est légèrement décalé de  $2\theta = 2,72^\circ$  à  $2,67^\circ$  ce qui correspond à une augmentation de distance interfoliaire de 3,25 nm à 3,31 nm.

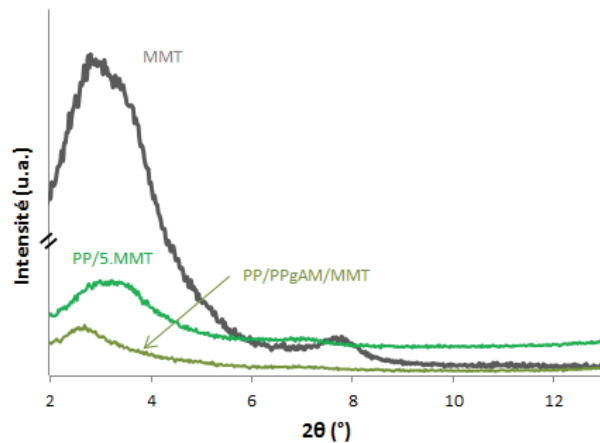


Figure IV - 63 : Diffractogrammes dans la gamme de  $2\theta = 2^\circ$  à  $13^\circ$  des charges MMT et des mélanges PP/5.MMT et PP/PPgAM/5.MMT ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ )

Les charges semblent légèrement mieux réparties en présence de PPgAM, comme en attestent les clichés MET présentés Figure IV - 64.

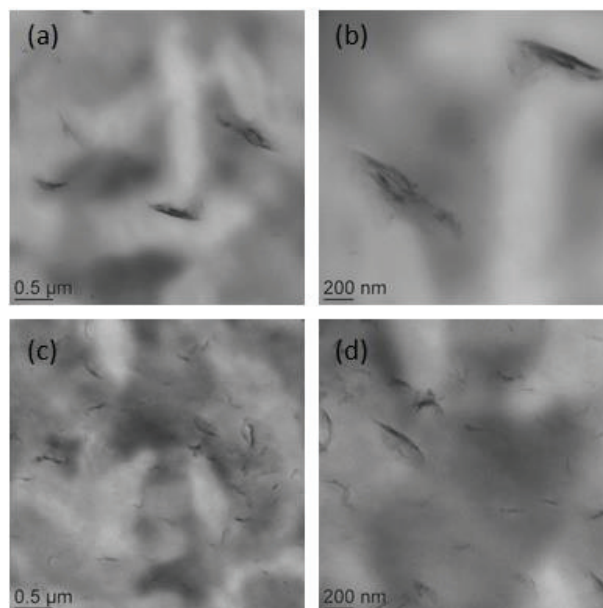


Figure IV - 64 : Observations MET des nanocomposites (a) et (b) PP/5.MMT et (c) et (d) PP/PPgAM/5.MMT



Le film compatibilisé à base de MMT présente une perméabilité inférieure à celle du composite sans PP greffé anhydride maléique (on passe de 1,92 à 1,02 Barrer). Les lamelles sont légèrement plus individualisées en présence de PPgAM et induisent un effet de tortuosité plus important qui ralentit la diffusion des petites molécules. Il semble qu'on limite par ailleurs les défauts d'interfaces dans ce cas. On retrouve cependant des valeurs proches de celles de la matrice seule.

### VI.C. Cas des nanocomposites à base de LDH

Nous allons voir dans cette partie si l'ajout de PPgAM dans des systèmes préparés avec les LDH modifiés permet de moduler les propriétés d'interfaces des matériaux.

Lonkar *et al.*<sup>21</sup> ont proposé un schéma réactionnel de l'interaction entre l'agent anionique modifiant les LDH et le PPgAM (Figure IV - 65). On s'attend à partir du mécanisme proposé à observer un état de dispersion des charges plus abouti.

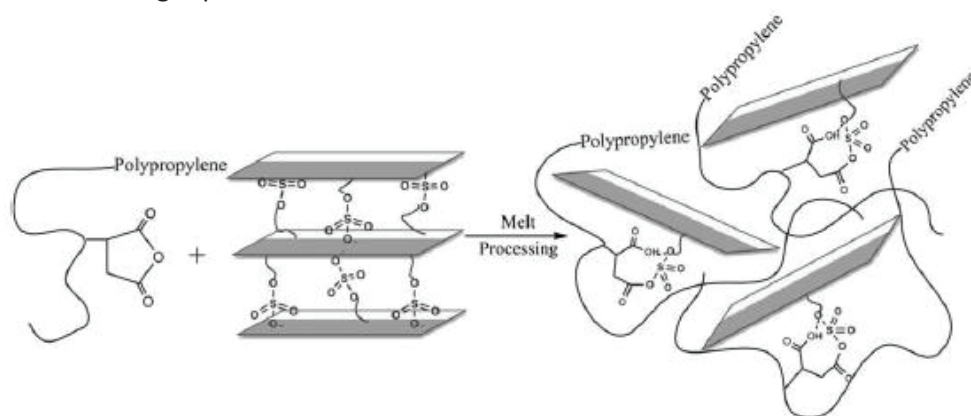


Figure IV - 65 : Mécanisme expliquant l'interaction entre le SDS et le PPgAM (d'après Lonkar *et al.*<sup>21</sup>)

On voit en MET pour le composite à base de LDH-SDBS des petits amas de charges (Figure IV - 66a et c). Le diffractogramme (non représenté ici) est identique à celui obtenu pour le composite non compatibilisé.

En ce qui concerne les LDH-SDS (Figure IV - 66b et d), on observe une individualisation des feuillettes. Dans ce cas, la combinaison de la modification de surface et du compatibilisant permet d'obtenir des morphologies plus abouties.

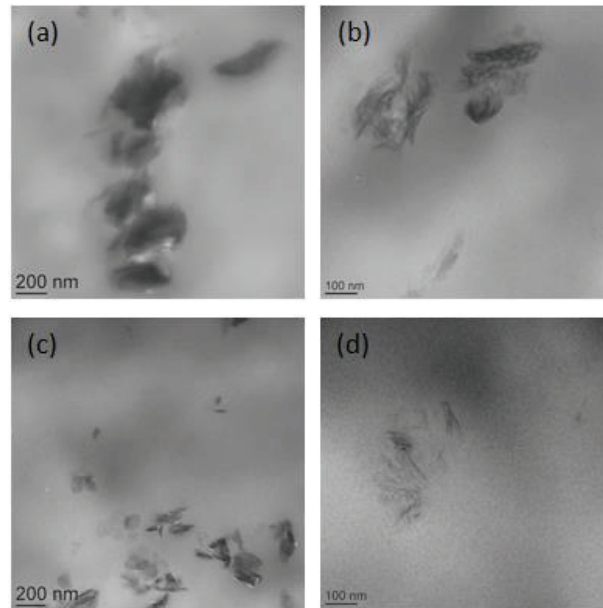


Figure IV - 66 : Observations MET des nanocomposites (a) PP/5.LDH-SDBS, (b) PP/5.LDH-SDS, (c) PP/PPgAM/5.LDH-SDBS et (d) PP/PPgAM/5.LDH-SDS

La perméabilité à l'oxygène du système PP/PPgAM/5.LDH-SDS (Figure IV - 67a) n'a pas pu être mesurée, sans doute du fait de la forte quantité de tensioactif qui augmente les interfaces diffusives et de l'augmentation du nombre d'interfaces créées ici de par la dispersion beaucoup plus fine des charges.

Le coefficient de perméabilité à l'oxygène de la formulation PP/PPgAM/5.LDH-SDBS est de 1,23 Barrer (Figure IV - 67b). On retrouve une valeur légèrement supérieure à celle de la matrice seule. L'ajout du compatibilisant en présence des charges modifiées permet l'obtention de meilleures interfaces entre les charges et la matrice.

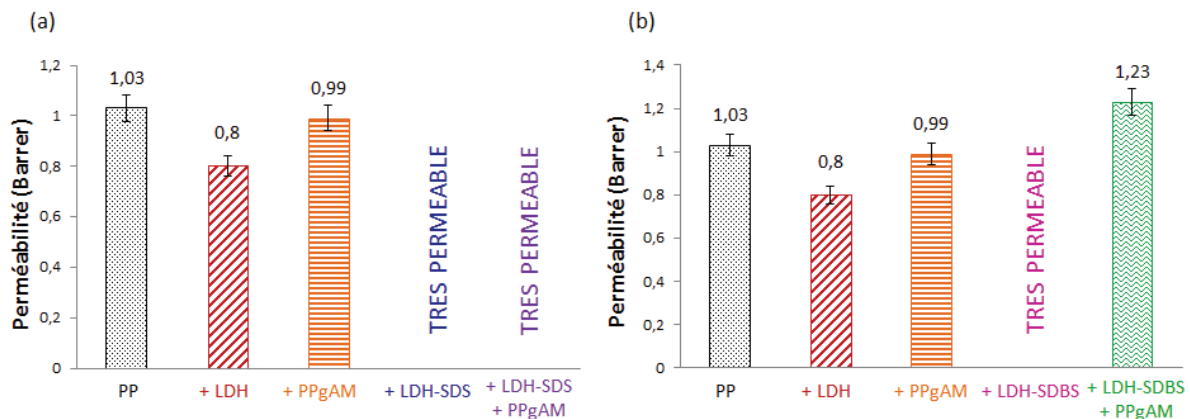


Figure IV - 67 : Effet du couplage entre ajout d'un agent compatibilisant et traitement de surface des charges sur la perméabilité à l'O<sub>2</sub> (20°C) des composites à base de (a) LDH-SDS et (b) LDH-SDBS

## Conclusions

Afin d'augmenter les propriétés barrière d'un matériau polymère, il est judicieux de l'associer avec des éléments inorganiques imperméables qui, par un effet de tortuosité, permettent de diminuer la perméabilité.

Nous avons, dans ce travail sur les nanocomposites préparés par voie fondu, étudié des charges présentant des géométries différentes. L'objectif de ce travail a été d'établir les relations Structure/Morphologie/Propriétés des différents nanocomposites formulés.

Afin d'optimiser les propriétés finales des composites, il est nécessaire d'avoir une bonne dispersion des charges au sein du polymère et de favoriser les interactions Charges/Matrice. Les renforts inorganiques utilisés sont généralement polaires, et leur introduction dans des matériaux organiques apolaires tels que le PP peut soulever des problèmes de compatibilité. Ainsi nous avons dans la première partie de ce chapitre procédé à la modification chimique de différentes charges. Nous avons mis en évidence la modification, et caractérisé les différentes charges. La modification organophile permet en outre de diminuer les énergies de surface des charges. Dans le cas des nanocharges ZnO, l'adsorption de vapeur d'eau est nettement diminuée (d'un facteur 10 au minimum). La modification des LDH par des tensioactifs entraîne une capacité d'adsorption d'eau plus importante, probablement par le biais des groupements ioniques très polaires.

La suite du chapitre a consisté en l'étude de systèmes élaborés à partir de charges d'oxyde de zinc, de LDH afin de voir si la nature de la charge avait une influence sur les propriétés. De manière générale, la stabilité thermique est favorisée par l'introduction des éléments inorganiques. Les dispersions montrent la présence d'agrégats microniques. De par la présence probable d'agents nucléants dans la matrice, nous n'avons pas observé d'effet de nucléation des nanocharges. Nous avons pu constater que les charges d'oxyde de zinc offraient un intérêt limité en termes de propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène. Les propriétés de transport d'oxygène des nanocomposites à base de charges lamellaires diminuent de 20% par rapport à la matrice initiale. Les propriétés mécaniques en traction des matériaux à base de ZnO-100 ne changent pas de manière significative. Les LDH permettent l'augmentation du module de Young, et entraînent une diminution de la déformation à la rupture.

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'ajout d'un agent compatibilisant de type poly(propylène) greffé anhydride maléique dans la matrice initiale. On observe une amélioration de la dispersion quel que soit le type de charge. Il y a peu de différences des propriétés de transport à l'oxygène qui restent similaires à celles du système PP/charges non traitées. Les mélanges compatibilisés sorbent légèrement plus d'eau que les nanocomposites initiaux du fait de la présence des fonctions polaires anhydrides présentes sur le PPgAM.

Le greffage d'un silane à la surface des charges d'oxyde de zinc a été étudié. Bien que la dispersion soit plus aboutie, les propriétés barrière ne changent pas de façon significative. On peut expliquer ce phénomène par la géométrie des charges, qui présentent des facteurs de forme faibles, et ne sont donc pas les candidates idéales pour assurer le rôle de barrière. Par l'étude de deux traitements de surface des LDH, nous avons mis en évidence l'importance d'une modification organophile des

renforts lamellaires pour obtenir des dispersions plus abouties au sein des matériaux. Néanmoins, malgré des états de dispersion affinés, la perméabilité à l'oxygène est très importante. Les longues chaînes carbonées des tensioactifs (introduits en grande quantité) peuvent favoriser la création d'interfaces diffusives entre les charges et le PP. Par ailleurs, l'hydrophilie plus importante des LDH après modification entraîne une légère augmentation de la capacité de sorption de vapeur d'eau. Nous avons également pu voir que l'introduction d'une MMT organomodifiée entraînait la présence de gros agglomérats de charges. Les propriétés barrière à l'oxygène se trouvent affectées par cette mauvaise dispersion.

Enfin, nous avons pu mettre en évidence un effet de synergie entre la modification de surface des nanocharges et l'ajout du PPgAM sur la dispersion des charges. Le compatibilisant contrebalance l'effet des interfaces diffusives créées entre les longues chaînes apolaires des agents modifiants des LDH pour les charges LDH-SDBS. Pour le mélange à base de LDH-SDS, la quantité d'interfaces développée est augmentée de façon significative de par l'amélioration très nette de la qualité de dispersion des charges, et dans ce cas, on ne parvient pas à obtenir des effets barrière.

Ainsi, au vu des résultats présentés, il serait intéressant d'essayer d'étudier l'influence d'autres agents modifiants, en jouant notamment sur la longueur des chaînes apolaires, afin de déterminer si la nature de l'intercalant joue un rôle sur la création d'interfaces diffusives afin d'optimiser la modification de surface des charges. Il faudrait aussi jouer sur le taux d'échange anionique en modulant les quantités de surfactant introduites dans les systèmes.

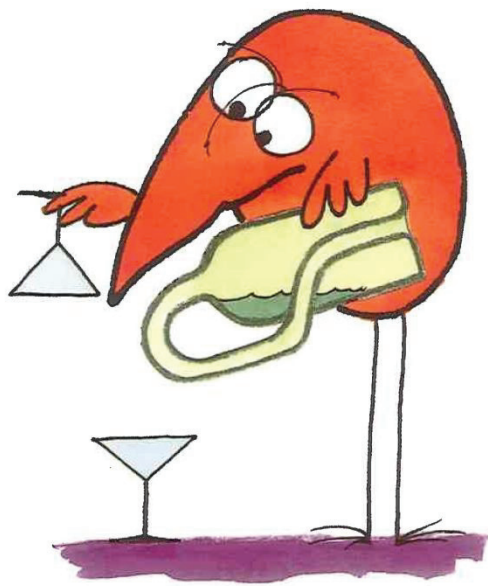
## Références bibliographiques

- 1 Abdolmaleki, A., Mallakpour, S. & Borandeh, S. Preparation, characterization and surface morphology of novel optically active poly(ester-amide)/functionalized ZnO bionanocomposites via ultrasonication assisted process. *Applied Surface Science* **257**, 6725-6733 (2011).
- 2 Coiai, S., Passaglia, E., Hermann, A., Augier, S., Pratelli, D. & Streller, R. C. The influence of the compatibilizer on the morphology and thermal properties of polypropylene-layered double hydroxide composites. *Polymer Composites* **31**, 744-754 (2010).
- 3 Costa, F. R., Abdel-Goad, M., Wagenknecht, U. & Heinrich, G. Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization. *Polymer* **46**, 4447-4453 (2005).
- 4 Musking, N., Magaraphan, R., Coiai, S. & Passaglia, E. Effect of surfactant alkyl chain length on the dispersion, and thermal and dynamical properties of LDPE/organo-LDH composites. *EXPRESS Polymer Letters* **5**, 428-448 (2011).
- 5 Nagao, M. Physisorption of water on zinc oxide surface. *The Journal of Physical Chemistry* **75**, 3822-3828 (1971).
- 6 Morimoto, T. & Nagao, M. Adsorption anomaly in the system zinc oxide-water. *The Journal of Physical Chemistry* **78**, 1116-1120 (1974).
- 7 Li, S.-C. & Li, Y.-N. Mechanical and antibacterial properties of modified nano-ZnO/high-density polyethylene composite films with a low doped content of nano-ZnO. *Journal of Applied Polymer Science* **116**, 2965-2969 (2010).
- 8 Kim, D., Jeon, K., Lee, Y., Seo, J., Seo, K., Han, H. & Khan, S. Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite films based on surface modified ZnO. *Progress in Organic Coatings* **74**, 435-442 (2012).
- 9 Kijkobchai, P. & Wacharawichanant, S. in *TiChE International Conference 2011* (Hatyai, Songkhla, Thailand, 2011).
- 10 Lonkar, S. P., Therias, S., Leroux, F., Gardette, J. L. & Singh, R. P. Influence of reactive compatibilization on the structure and properties of PP/LDH nanocomposites. *Polymer International* **60**, 1688-1696 (2011).
- 11 Lee, W. D., Im, S. S., Lim, H.-M. & Kim, K.-J. Preparation and properties of layered double hydroxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by direct melt compounding. *Polymer* **47**, 1364-1371 (2006).
- 12 Rocha, J., del Arco, M., Rives, V. & A. Ulibarri, M. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and <sup>27</sup>Al MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry* **9**, 2499-2503 (1999).
- 13 You, Y., Zhao, H. & Vance, G. F. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Applied Clay Science* **21**, 217-226 (2002).
- 14 Constantino, V. R. L. & Pinnavaia, T. J. Basic Properties of Mg<sup>2+</sup> 1-xAl<sup>3+</sup> x Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorganic Chemistry* **34**, 883-892 (1995).
- 15 Wang, D.-Y., Costa, F. R., Vyalikh, A., Leuteritz, A., Scheler, U., Jehnichen, D., Wagenknecht, U., Halussler, L. & Heinrich, G. One-Step Synthesis of Organic LDH and Its Comparison with Regeneration and Anion Exchange Method. *Chemistry of Materials* **21**, 4490-4497 (2009).
- 16 Wang, D.-Y., Leuteritz, A., Kutlu, B., Landwehr, M. A. d., Jehnichen, D., Wagenknecht, U. & Heinrich, G. Preparation and investigation of the combustion behavior of polypropylene/organomodified MgAl-LDH micro-nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 3497-3501 (2011).

- 17 Leroux, F., Adachi-Pagano, M., Intissar, M., Chauviere, S., Forano, C. & Besse, J.-P. Delamination and restacking of layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry* **11**, 105-112 (2001).
- 18 Picard, E. *Etude et modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites à charges lamellaires*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2007).
- 19 Boucard, S. *Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en oeuvre dans le fondu*, INSA Lyon, (2004).
- 20 Tang, J., Wang, Y., Liu, H. & Belfiore, L. A. Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization. *Polymer* **45**, 2081-2091 (2004).
- 21 Lonkar, S. P., Morlat-Therias, S., Caperaa, N., Leroux, F., Gardette, J. L. & Singh, R. P. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. *Polymer* **50**, 1505-1515 (2009).
- 22 Lonkar, S. P. & Singh, R. P. Isothermal crystallization and melting behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. *Thermochimica Acta* **491**, 63-70 (2009).
- 23 Bugatti, V., Costantino, U., Gorrasi, G., Nocchetti, M., Tammara, L. & Vittoria, V. Nano-hybrids incorporation into poly( $\beta$ -caprolactone) for multifunctional applications: Mechanical and barrier properties. *European Polymer Journal* **46**, 418-427 (2010).
- 24 Lepot, N., Van Bael, M. K., Van den Rul, H., D'Haen, J., Peeters, R., Franco, D. & Mullens, J. Influence of incorporation of ZnO nanoparticles and biaxial orientation on mechanical and oxygen barrier properties of polypropylene films for food packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science* **120**, 1616-1623 (2011).
- 25 Lin, O. H., Akil, H. M. & Mahmud, S. Effect of particle morphology on the properties of polypropylene/nanometric zinc oxide (PP/NanoZnO) composites. *Advanced composites letters* **18**, 77-83 (2009).
- 26 Dal Pont, K. *Nanocomposites à matrice élastomère à base de charges lamellaires synthétiques alpha-ZrP: Influence de la modification des charges sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2011).



## Conclusion générale



S'IL N'Y A PAS DE SOLUTION  
C'EST QU'IL N'Y A PAS DE PROBLÈME.





Les matériaux polymères sont largement utilisés dans de nombreux domaines mais ils ne répondent pas généralement à eux seuls aux propriétés barrière requises pour le conditionnement biomédical et pharmaceutique. En effet, ils sont très souvent perméables aux petites molécules et il est donc nécessaire de procéder à une optimisation des propriétés barrière pour assurer la conservation des principes actifs. Plusieurs approches sont alors envisageables. Notre étude s'est focalisée sur l'association des polymères avec des espèces inorganiques, soit dispersées dans la matrice organique, soit déposées à la surface des matériaux sous forme de couche mince.

L'étude bibliographique nous a permis de rappeler les lois de transport pour des matrices polymères et des systèmes plus complexes comme les nanocomposites ou encore les multicouches. Nous avons également pu faire un état de l'art en ce qui concerne les nanocomposites préparés à base de ZnO et de LDH, mettant en évidence les problématiques principales liées à la préparation des nanocomposites, à savoir l'état de dispersion et de bonnes interfaces polymère/charges. Les charges inorganiques, qui présentent une affinité limitée avec les matrices apolaires, doivent être modifiées chimiquement pour qu'il y ait une compatibilisation aboutie afin de conférer au matériau final les meilleures propriétés possibles. L'autre voie d'optimisation des propriétés barrière décrite dans le chapitre bibliographique consiste à effectuer des revêtements minces sur les polymères à partir de précurseurs siliciés. L'imperméabilité est alors assurée par ces couches barrière. Différents paramètres sont à prendre en compte, comme par exemple la composition et la morphologie des dépôts, ou encore l'homogénéité.

La deuxième partie de ce mémoire nous a permis de faire un choix de matériaux pour chacune des problématiques liées au projet POLYBIO, à savoir l'élaboration de contenants souples ou de contenants rigides. En ce qui concerne les contenants souples, le film multicouches Tekniflex a été mis de côté du fait de sa rigidité malgré son excellent potentiel barrière à l'oxygène (présence d'une couche EVOH). Les deux autres films essentiellement préparés à base de polyoléfines sont de bons candidats pour l'élaboration de poches de perfusion, avec une préférence pour le film M312 qui est plus souple que le film APP218. Entre les trois polymères pressentis pour l'élaboration de seringues (copolyester, copolymère cyclo-oléfine et PP), notre choix s'est finalement porté sur le PP. Ce matériau apporte d'excellents résultats en termes de barrière à l'eau. Des solutions sont envisageables pour améliorer les propriétés barrière aux gaz. Le COC est un matériau prometteur (bien que totalement amorphe) mais il est malheureusement difficile à mettre en œuvre rendant impossible son utilisation pour l'application visée. Le copolyester est une excellente barrière à l'oxygène, mais il s'opacifie après traitement thermique de stérilisation du fait d'un changement de morphologie (il passe d'une morphologie amorphe à une morphologie semi-cristalline).

Nous avons procédé à l'étude de dépôts réalisés par plasma sur les films souples M312 par la société IREIS. Une étude initiale nous a permis de fixer l'appareillage à utiliser. Nous avons ensuite étudié l'influence de deux précurseurs, le HMDSO (très couramment retrouvé dans la littérature) et le TMS, sur la formation de deux monocouches différant par leur nature chimique : une couche  $\text{SiO}_x$  et l'autre  $\text{SiCH}$ . Les deux monocouches présentent des compositions et morphologies différentes et entraînent ainsi des propriétés barrière à l'oxygène opposées : la couche céramique est une excellente barrière, alors que le dépôt  $\text{SiCH}$  possède une perméabilité comparable à celle des polymères non revêtus. Nous avons constaté que le monomère TMS induisait la formation de dépôts plus homogènes que ceux réalisés à partir du HMDSO, favorisant ainsi de meilleures propriétés barrière. Notre choix s'est

donc porté sur ce précurseur moins couramment utilisé que le HMDSO pour poursuivre l'étude. Les différents dépôts effectués sur la face PET ont par ailleurs pu être transposés sur un substrat de rugosité et de polarité différentes. Les sollicitations thermiques et mécaniques entraînent une perte du pouvoir barrière des dépôts siliciés, en particulier celui de la couche  $\text{SiO}_x$ , révélant ainsi la fragilité du dépôt. Nous avons donc envisagé de combiner les deux sortes de monocouches afin de compiler les propriétés de chacune d'entre elles. Les empilements multicouches permettent l'obtention de meilleures propriétés barrière que le dépôt céramique initial, mettant en évidence un phénomène de synergie entre les deux sortes de monocouches. Par ailleurs, la résistance des matériaux à un traitement thermique ou à une faible déformation mécanique est supérieure à celle des matériaux couverts des dépôts monocouches, prouvant l'intérêt des empilements de couches siliciées différentes sur les matériaux polymères.

Des expériences complémentaires pourraient être mises en œuvre sur les films modèles, comme par exemple une étude plus poussée sur l'effet de l'épaisseur des différentes monocouches sur les propriétés de transport. La mise en évidence des défauts créés après sollicitations et l'étude de leur influence sur les propriétés de transport devraient également être mises en place. Il pourrait également être intéressant de combiner déformation mécanique et traitement thermique (pour simuler les contraintes réelles subies par les matériaux) afin de voir s'il y a addition des effets négatifs sur les propriétés barrière. Enfin, du point de vue de l'application, la processabilité devrait être vérifiée, en étudiant les propriétés du produit fini.

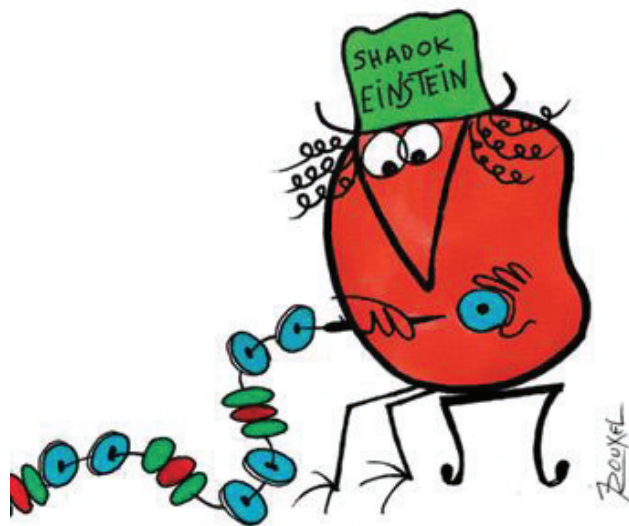
La dernière partie de ce mémoire s'est focalisée sur l'élaboration par voie fondu de nanocomposites à base de poly(propylène). Nous avons étudié principalement deux charges : l'oxyde de zinc et les LDH. Le pourcentage massique de charges a été fixé à 5% pour chacune des nanocharges. Afin d'obtenir des dispersions abouties de charges inorganiques dans des matrices apolaires et favoriser les interfaces charges/matrice, il est judicieux de procéder à des modifications organophiles des charges. Nous avons utilisé un alcoxysilane pour la modification du ZnO et des tensioactifs anioniques pour les LDH. Nous avons entrepris des traitements de surface et mis en évidence les modifications. Les charges d'oxyde de zinc voient leur énergie de surface diminuer, ainsi que leur capacité d'adsorption de vapeur d'eau, traduisant une diminution de l'hydrophilie. Les LDH modifiés présentent une surface hydrophobe, néanmoins la capacité d'adsorption est nettement plus élevée que les charges initiales. Ce phénomène est dû au fait que les agents modifiants sont présents en grande quantité et qu'ils ont des têtes polaires qui favorisent la capacité d'adsorption d'eau. La caractérisation des nanocomposites montre que les charges de ZnO offrent un intérêt limité en termes de propriétés barrière du fait de leur géométrie et facteur de forme faible. L'ajout de LDH dans le PP entraîne une diminution de la perméabilité de l'ordre de 20%. L'ajout d'un agent compatibilisant de type PPgAM dans les systèmes à base de charges initiales de ZnO et de LDH permet d'observer des dispersions plus abouties. Cependant, les propriétés barrière et mécaniques sont assez similaires à celles observées pour des composites élaborés sans agent compatibilisant. L'intérêt des modifications de surface des charges a été mis en évidence sur la dispersion. Néanmoins, bien que les charges soient mieux dispersées dans le polymère, on ne constate pas de changement des propriétés de transport des composites à base d'oxyde de zinc. Les LDH modifiés conduisent à des états de dispersion affinés, cependant, de par la quantité importante de tensioactif présente sur les charges, il semblerait que la création d'interfaces diffusives soit favorisée, entraînant ainsi une augmentation de la perméabilité à l'oxygène. L'introduction de MMT organomodifiée dans le PP entraîne également une augmentation de la perméabilité du matériau. Ceci est probablement

dû à une mauvaise dispersion des charges et à de mauvaises interfaces entre les charges et le polymère. L'effet de synergie entre les modifications de surface des charges et l'ajout d'un agent compatibilisant a été observé. La présence du PPgAM permet de contrebalancer l'effet des longues chaînes hydrocarbonées des tensioactifs et limiter la création d'interfaces diffusives pour le système à base de LDH-SDBS. De même, le nanocomposite compatibilisé à base de MMT présente une perméabilité plus basse que celle du matériau PP/5.MMT. De par cette étude, nous avons pu voir que les propriétés barrière des nanocomposites ne dépendent pas uniquement de l'état de dispersion des charges dans le polymère : le contrôle des interfaces est fondamental pour essayer d'obtenir les propriétés recherchées.

Il serait intéressant pour la suite de ce travail d'essayer d'associer ZnO et LDH afin de voir s'il est possible d'améliorer l'effet barrière. On pourrait également pour les systèmes à base de LDH approfondir l'étude des relations entre les agents modifiants et les propriétés de transport en modulant la nature et la quantité d'agent modifiant introduit.



## Annexes



IL VAUT MIEUX MOBILISER  
SON INTELLIGENCE SUR DES  
CONNERIES QUE MOBILISER  
SA CONNERIE SUR DES  
CHOSES INTELLIGENTES.



## Sommaire

Annexe I. Analyse thermique .....	206
I.A. Analyse thermogravimétrique ATG.....	206
I.B. Calorimétrie différentielle à balayage DSC .....	206
Annexe II. Analyse structurale et morphologique.....	207
II.A. Spectroscopie Infrarouge IR-TF et ATR et spectroscopie UV-Visible .....	207
II.B. Diffraction des rayons X DRX.....	207
II.C. Analyse élémentaire.....	208
II.D. Spectroscopie de photoélectrons XPS .....	209
II.E. Microscopie électronique à balayage MEB et à transmission MET .....	209
II.F. Microscopie à force atomique AFM .....	210
II.G. Analyse RMN.....	210
Annexe III. Mesures d'angles de contact : calcul des énergies de surface.....	210
Annexe IV. Propriétés fonctionnelles.....	212
IV.A. Propriétés de transport .....	212
IV.A.1. Etude de la sorption de vapeur d'eau .....	212
IV.A.2. Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau sous balayage de gaz .....	214
IV.A.3. Mesure de la perméabilité aux gaz par remontée de pression .....	215
IV.A.4. Mesure de la perméabilité à l'oxygène sous balayage de gaz .....	217
IV.B. Propriétés mécaniques : traction.....	218
Références bibliographiques.....	218



## Annexe I. Analyse thermique

### I.A. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle permet d'accéder aux températures de dégradation des matériaux polymères et d'évaluer leur stabilité thermique.

Nous avons choisi comme points de repère la température à 5% de dégradation qu'on notera  $T_{5\%}$  et la température au maximum de la dégradation notée  $T_{\max}$ . Cette technique nous permet également de déterminer le taux de charges présent dans les nanocomposites, calculé via la mesure de perte de masse de la matrice non chargée et des charges seules.

Les analyses ont été effectuées grâce à l'appareil TA Q500 de la société Thermal Analysis Instrument. Les échantillons ont été soumis à une rampe de température allant de la température ambiante à 600°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère inerte (Hélium).

### I.B. Calorimétrie différentielle à balayage DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (acronyme DSC pour Differential Scanning Calorimetry) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes thermiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau tel qu'une évolution structurale (transitions, fusion, cristallisation) ou une modification chimique. Le principe de la mesure consiste à mesurer la quantité d'énergie à apporter ou à extraire pour que la température de l'échantillon reste identique à celle d'une référence. Le signal enregistré est proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence. Théoriquement, cette technique permet de détecter pour les polymères semi-cristallins la transition vitreuse caractérisée par un changement de capacité calorifique, le pic de cristallisation (phénomène exothermique) ou le pic de fusion (phénomène endothermique).

Les mesures ont été effectuées grâce à un calorimètre Pyris Diamond DSC de la société Perkin Elmer, sous azote, à des vitesses de chauffage et de refroidissement de 10°C/min. Avant chaque série d'expériences, une ligne de base du signal est réalisée dans le domaine de température analysé.

On rappelle que l'on peut calculer le taux de cristallinité des matrices organiques grâce à l'Équation i :

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{\Delta H_{\text{fusion}} - \Delta H_{\text{cristallisation}}}{\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty}} \times 100$$

Équation i

Avec :

$\Delta H_{\text{fusion}}$  : Enthalpie de fusion du polymère

$\Delta H_{\text{cristallisation}}$  : Enthalpie de cristallisation du polymère

$\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty}$  : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin

Pour le poly(propylène), on utilise  $\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty} = 207,0 \text{ J.g}^{-1}$  et pour le PET on prend  $\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty} = 125,4 \text{ J.g}^{-1}$ .

Dans le cas où il y a présence de charges, on doit tenir compte du pourcentage massique de celles-ci, et l'équation devient donc :

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{\left( \Delta H_{\text{fusion}} / 1 - \frac{\%_{\text{massique charges}}}{100} \right)}{\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty}} \times 100$$

Équation ii

Il est ainsi possible de voir si la présence des charges entraîne une modification sur la cristallisation du matériau.

Afin d'avoir une meilleure lisibilité sur les graphiques présentant plusieurs thermogrammes, nous avons effectué un décalage vertical de certaines courbes.

## Annexe II. Analyse structurale et morphologique

### II.A. Spectroscopie Infrarouge IR-TF et ATR et spectroscopie UV-Visible

Des analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF ont été réalisées pour mettre en évidence la modification de surface des différentes charges. En effet, il peut y avoir apparition ou modification de bandes induites par la présence de la molécule qui a modifié la charge. Nous avons préparé des pastilles avec 1,5mg de poudre que l'on a mélangée à 150mg de KBr. Pour les liquides, une goutte a été déposée entre deux pastilles de KBr. Les échantillons ont ensuite été analysés avec un spectromètre Nicolet iS10 de Thermo Scientific. Les spectres sont enregistrés de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup> (24 scans réalisés).

Nous avons également effectué des analyses IR par réflexion totale atténuée IR-ATR pour étudier les couches minces organosiliciées déposées sur les wafers en silicium. Les échantillons ont été analysés avec un spectromètre Nicolet iS10 de la marque Thermo Scientific sur une gamme de nombres d'onde de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup> (24 scans réalisés).

Des analyses ultraviolet-visible (UV-Visible) ont été effectuées pour apprécier la transparence des films souples traités en surface par les dépôts plasma. Les échantillons ont été analysés avec un spectromètre Perkin Elmer Lambda 750 sur la gamme de longueur d'onde 200-700 nm.

### II.B. Diffraction des rayons X DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode permettant de distinguer les états d'ordre et de désordre de la matière dans les matériaux solides. On peut identifier la nature et la structure des produits cristallins, pouvant être considérés comme des assemblages de plans atomiques, séparés par une distance  $d$  appelée distance inter-réticulaire.

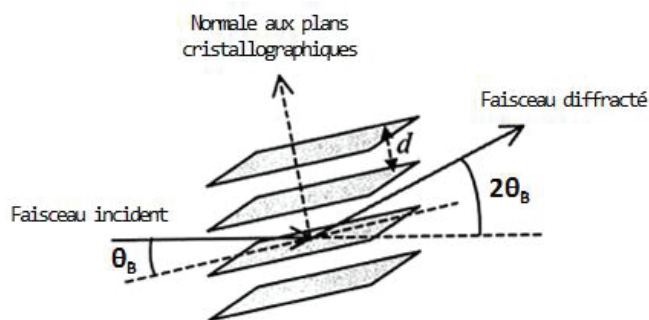


Figure i : Principe de la diffraction des rayons X

Un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  fixe est dirigé sur l'échantillon et forme un angle d'inclinaison  $\theta$  par rapport aux plans atomiques (Figure i). Si on étudie la répartition angulaire du signal diffracté, on obtient une série de pics dont la position est caractéristique d'un arrangement cristallin spécifique. La distance entre les plans cristallographiques peut être déterminée grâce à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Équation iii : Loi de Bragg

Avec :

$n$  : Ordre de diffraction (sans unité)

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement X (Å)

$d$  : Distance interréticulaire (Å)

$\theta$  : Angle de diffraction (°)

Cette méthode a permis d'étudier la structure cristalline des différents matériaux polymères et nanocomposites, ainsi que celle des charges utilisées dans notre étude. Les expériences ont été réalisées par Mr Ruben Vera avec un diffractomètre Bruker D8 Advance, sur une gamme de  $2\theta$  compris entre  $0,5^\circ$  et  $50^\circ$  au Centre de Diffraction Henri Longchambon de l'Université Claude Bernard Lyon 1. La source de rayonnement utilisée est une anode en cuivre ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ).

On a ainsi pu mettre en évidence les modifications de surface des charges lamellaires (changement de la distance interfoliaire).

Les mélanges que nous avons préparés ont été étudiés par diffraction des rayons X afin de voir si l'introduction de charges induit un changement de morphologie des matériaux. Dans le cadre des charges lamellaires, cette technique permet également de voir si la distance interfoliaire a été modifiée après introduction dans la matrice. Les intensités ont été normalisées par rapport à l'épaisseur des films.

## II.C. Analyse élémentaire

Le principe de l'analyse élémentaire repose sur la combustion de l'échantillon à analyser et permet de remonter au pourcentage massique des éléments présents par étude des gaz formés lors de la combustion.

Les charges initiales et modifiées ont été caractérisées par analyse élémentaire au Service Central d'Analyse (SCA-ISA) de Lyon.

## II.D. Spectroscopie de photoélectrons XPS

La technique XPS permet d'identifier la composition atomique de l'extrême surface (quelques nanomètres) d'un matériau, de déterminer la nature des liaisons présentes et quantifier de manière semi quantitative les éléments chimiques présents. Elle repose sur le phénomène de photoémission. La surface de l'échantillon est irradiée par une source de rayons X. Les photons sont absorbés par la matière et l'énergie transférée  $h\nu$  permet l'excitation et l'expulsion des électrons de cœur des atomes présents. L'énergie cinétique  $E_C$  des photoélectrons émis est mesurée par un spectromètre. Elle peut être exprimée de la manière suivante :

$$E_C = h\nu - E_l - \phi_{\text{détecteur}}$$

**Équation iv**

Avec :

$h\nu$  : Energie du photon incident, connue

$E_l$  : Energie de liaison de l'électron

$\phi_{\text{détecteur}}$  : Fonction de travail du détecteur, obtenue par étalonnage de ce dernier

On peut alors calculer  $E_l$  qui est une grandeur caractéristique d'un élément donné pour un environnement donné.

Cette technique a été mise en pratique pour la caractérisation des différentes charges ainsi que pour les dépôts PECVD au laboratoire Science et Surface (Ecully, France).

## II.E. Microscopie électronique à balayage MEB et à transmission MET

La microscopie électronique est une technique qui permet d'observer l'état de dispersion des charges au sein de la matrice organique. Les analyses ont été effectuées au Centre d'étude des microstructures (CTμ, Université Lyon1, France).

Les observations en MEB ont été effectuées par Mr Thierry Tamet après cryofracture à l'azote liquide et métallisation. Elles permettent l'observation de détails morphologiques de l'ordre du micron ou plus. Les échantillons sont analysés avec un microscope Hitachi S800 sous une tension d'accélération de 15kV.

Les observations de microscopie électronique à transmission ont été effectuées par Mlle Perrine Cheviron après ultramicrotomie à -30°C. Les coupes obtenues ont une épaisseur de l'ordre de 40 à 60nm. Le microscope utilisé est un microscope Philips CM120 sous une tension de 120 kV. La MET permet d'observer des objets allant du nanomètre à la centaine de nanomètres.

## II.F. Microscopie à force atomique AFM

La microscopie à force atomique (AFM de l'anglais Atomic Force Microscopy) est une méthode permettant de caractériser la rugosité et la topographie d'une surface. Elle est basée sur les forces d'interaction entre les atomes présents à la surface du matériau et ceux situés dans la partie terminale d'une pointe sonde balayant la surface. Les interactions provoquent la déflexion du bras de levier (cantilever) sur lequel la pointe est fixée. Les déviations du levier sont enregistrées et permettent l'obtention d'une cartographie de la surface.

Nous avons utilisé un appareil Multimode8 NanoscopeV de chez Bruker en mode tapping afin d'observer la morphologie de surface des dépôts plasma. Les différentes observations ont été effectuées par Mr Pierre Alcouffe.

## II.G. Analyse RMN

Afin d'essayer de déterminer la structure chimique du copolyester, nous avons procédé à des analyses RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ - DEPT.

Le solvant utilisé est un mélange Acide Trifluoroacétique/Chloroforme deutéré (1/1).

L'échantillon a été préparé en solubilisant 10 mg de copolyester dans 1 mL de solvant à température ambiante pendant 1h.

## Annexe III. Mesures d'angles de contact : calcul des énergies de surface

Afin de remonter à l'énergie de surface des charges ainsi qu'à celle des couches minces déposées par plasma, nous avons procédé à des mesures d'angles de contact en utilisant deux liquides sondes de polarités opposées : l'eau et le diiodométhane.

Pour les charges, nous avons préparé mécaniquement des pastilles. Dans le cas des dépôts organosiliciés sur les films polymères, nous avons utilisé le matériau tel quel, préalablement nettoyé au méthanol.

Les angles de contact ont ensuite été mesurés en utilisant la méthode du dépôt de goutte à l'aide d'un appareil Easy Drop de la société Krüss. L'appareil est muni d'une caméra qui permet de prendre des clichés de la goutte déposée ; le logiciel mesure l'angle de contact entre la goutte de liquide déposée et la surface du solide (Figure ii).

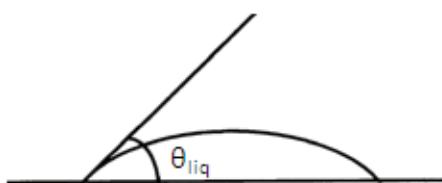


Figure ii : Schéma d'une goutte déposée sur une surface solide et mesure de l'angle de contact

Nous avons calculé les énergies de surface du composé à l'aide de la méthode d'Owens-Wendt-Rabel-Kaelble. Les énergies de surface du liquide et du solide sont séparées en deux composantes, l'une dispersive et l'autre non dispersive :

$$\gamma_{liq} = \gamma_{liq}^d + \gamma_{liq}^{nd}$$

**Équation v**

Avec :

$\gamma_{liq}$  : Energie de surface du liquide

$\gamma_{liq}^d$  : Composante dispersive de l'énergie de surface du liquide

$\gamma_{liq}^{nd}$  : Composante non dispersive de l'énergie de surface du liquide

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{nd}$$

**Équation vi**

Avec :

$\gamma_s$  : Energie de surface du solide

$\gamma_s^d$  : Composante dispersive de l'énergie de surface du solide

$\gamma_s^{nd}$  : Composante non dispersive de l'énergie de surface du solide

Dans la pratique, on choisit d'abord un liquide dispersif comme ici le diiodométhane, on mesure l'angle de contact  $\theta_{diiodo}$ , et on calcule  $\gamma_s^d$  grâce à l'équation suivante :

$$\gamma_s^d = \frac{[\gamma_{diiodo}(1 + \cos \theta_{diiodo})]^2}{4\gamma_{diiodo}^d}$$

**Équation vii**

Avec :

$\gamma_{diiodo}$  : 50,8 mN.m<sup>-1</sup>

$\gamma_{diiodo}^d$  : 48,5 mN.m<sup>-1</sup>

On mesure ensuite l'angle de contact à l'eau pour pouvoir calculer  $\gamma_s^{nd}$  (Équation viii).

$$\gamma_s^{nd} = \frac{\left[ \gamma_{eau}(1 + \cos \theta_{eau}) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{eau}^d} \right]^2}{4\gamma_{eau}^{nd}}$$

**Équation viii**

Avec :

$\gamma_{eau}$  : 72,8 mN.m<sup>-1</sup>

$\gamma_{eau}^d$  : 21,8 mN.m<sup>-1</sup>

$\gamma_{eau}^{nd}$  : 51,0 mN.m<sup>-1</sup>

Grâce à l'Équation vi, on peut déterminer l'énergie de surface des échantillons solides.

## Annexe IV. Propriétés fonctionnelles

### IV.A. Propriétés de transport

#### IV.A.1. Etude de la sorption de vapeur d'eau

Les études de sorption de vapeur d'eau ont été réalisées à l'eau grâce à l'appareil de mesure DVS (Dynamic Vapour Sorption) Advantage 1 de chez Surface Measurement Systems UK. La microbalance permet de mesurer la variation de masse de l'échantillon jusqu'à l'obtention d'un équilibre, sous température et activité de vapeur d'eau contrôlées. L'instrument comporte deux nacelles en aluminium accrochées au fléau de la microbalance ; l'une des nacelles contiendra l'échantillon à étudier, l'autre restera vide et servira de référence. Le système est installé dans une enceinte réglée à 25°C.

L'échantillon est soumis à une étape de désorption préliminaire sous balayage d'azote (200 mL/min) dont le but est d'éliminer l'eau initialement contenue dans le matériau et de déterminer la masse  $m_0$  de l'échantillon séché. On impose ensuite une activité de vapeur d'eau et l'appareil mesure alors la variation de masse de l'échantillon en fonction du temps.

Grâce à cette technique, nous avons pu construire les isothermes de sorption des échantillons ; une isotherme est la représentation du gain de masse  $G(a_w)$  à l'équilibre (Figure iii).

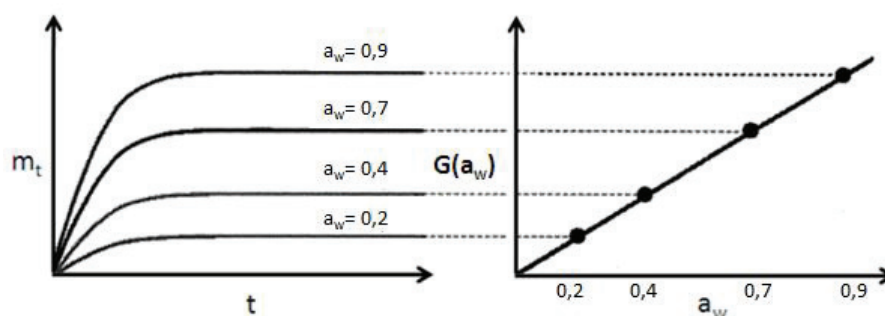


Figure iii : Principe de construction d'une isotherme de sorption de vapeur d'eau

La forme de l'isotherme apporte des informations quant aux mécanismes de sorption et à l'affinité de l'eau pour le matériau étudié. Ainsi nous avons pu caractériser les différentes charges, et voir l'influence de la modification de surface.

Cette méthode nous a également permis de construire les isothermes de sorption des différents nanocomposites que nous avons formulés.

Dans le cas des films de copolyester, il nous a été possible d'étudier les cinétiques de sorption pour chaque activité et ainsi déterminer le coefficient de diffusion.

L'intégration de la seconde loi de Fick donne le rapport des masses de soluté sorbé au temps  $t$  et à l'équilibre, respectivement notées  $m_t$  et  $m_{eq}$  :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{e^2}\right)$$

Équation ix

Avec :

$e$  : Epaisseur de la membrane (cm)

$D$  : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )

En effectuant un changement de variable entre  $t$  et  $\sqrt{t}$ , on met en évidence le comportement aux temps courts, et l'intégration de la seconde loi de Fick devient :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 4 \sqrt{\left(\frac{D \cdot t}{e^2}\right)} \times \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf}\left(\frac{n \times e}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \right]$$

**Équation x**

Aux temps courts, en supposant  $D$  constant, lorsque  $\frac{m_t}{m_{eq}} \leq 0,5$ , on peut négliger la somme dans l'Équation x et calculer un coefficient de diffusion noté  $D_1$  :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = \frac{4}{e} \sqrt{\left(\frac{D_1 \cdot t}{\pi}\right)} = a \cdot \sqrt{t}$$

**Équation xi**

Avec :

$$a = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D_1}{\pi}}$$

Le coefficient directeur  $a$  de la droite  $\frac{m_t}{m_{eq}} = f(\sqrt{t})$  donne accès au coefficient de diffusion  $D_1$  :

$$D_1 = a^2 \cdot \frac{\pi \cdot e^2}{16}$$

**Équation xii**

Au temps de demi sorption  $t_{1/2}$  qui correspond à  $\frac{m_t}{m_{eq}} = 0,5$ , on peut calculer un coefficient de diffusion  $D_2$  :

$$D_2 = 0,04909 \cdot \frac{e^2}{t_{1/2}}$$

**Équation xiii**

Enfin, pour les temps longs lorsque  $\frac{m_t}{m_{eq}} \geq 0,6$ , un troisième coefficient de diffusion  $D_3$  peut être calculé en approximant l'Équation ix et en ne considérant que le premier terme de la somme :



$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_3 \cdot \pi^2 \cdot t}{e^2}\right)$$

Équation xiv

$$\ln\left(1 - \frac{m_t}{m_{eq}}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{D_3 \cdot \pi^2 \cdot t}{e^2} = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - b' \cdot t$$

Équation xv

Avec :

$$b' = \frac{D_3 \cdot \pi^2}{e^2}$$

Grâce à la pente  $b'$ , on peut alors déterminer  $D_3$  :

$$D_3 = b' \cdot \frac{e^2}{\pi^2}$$

Équation xvi

Dans notre travail, nous avons étudié l'évolution du coefficient de diffusion  $D_1$ .

#### IV.A.2. Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau sous balayage de gaz

L'appareil utilisé est un perméamètre de type Mocon PermTRAN modèle W 3/33 équipé d'un capteur infrarouge préalablement calibré à l'aide de films référence de PET. Il faut, avant les mesures à proprement parler, procéder à une étape de purge d'au moins 12 heures qui consiste à balayer le compartiment aval d'azote pur sec pour évacuer l'eau résiduelle.

Cet appareillage comporte deux cellules de test, elles-mêmes séparées en deux compartiments par le film à tester :

- En amont du film, le compartiment est balayé au moment de la mesure par de la vapeur d'eau
- Le compartiment en aval est lui balayé par de l'azote, qui joue le rôle de vecteur jusqu'au détecteur.

Les molécules d'eau diffusent à travers le film pour se retrouver dans le compartiment aval et sont convoyées via le gaz vecteur jusqu'au capteur de mesure. Le flux d'eau  $J$  à travers le film augmente progressivement jusqu'à une valeur  $J_{st}$  caractéristique de l'état stationnaire. Le coefficient de perméabilité  $P$  est obtenu à partir de la relation suivante :

$$P = \frac{J_{st} \times e}{\Delta p}$$

Équation xvii

Avec :

$e$  : Épaisseur du film (cm)

$\Delta p$  : Variation de pression entre le compartiment amont et le compartiment aval

$J_{st}$  : Flux à l'état stationnaire ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ )

$P$  est le plus souvent exprimé en Barrer ( $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3_{STP} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$ ).

Les analyses ont été effectuées sur petites ( $5 \text{ cm}^2$ ) et grandes surfaces ( $50 \text{ cm}^2$ ).

#### IV.A.3. Mesure de la perméabilité aux gaz par remontée de pression

Les mesures de perméabilité aux gaz ont été effectuées à l'aide d'un perméamètre qui permet de travailler avec différents gaz ( $\text{He}$ ,  $\text{O}_2$ , ...) et à différentes températures (Figure iv).

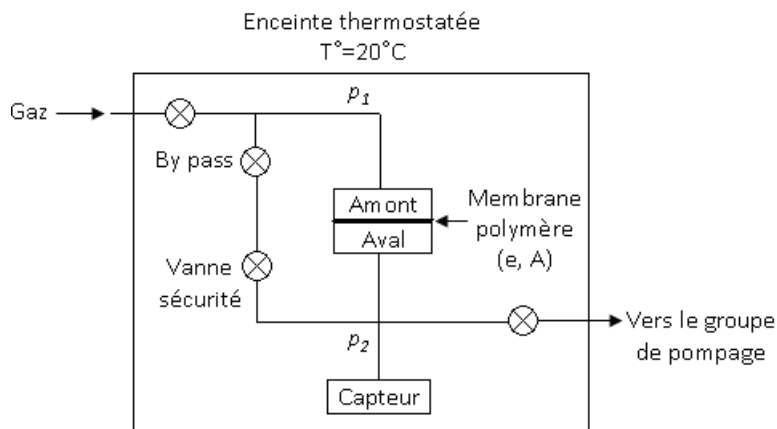


Figure iv : Dispositif de perméation aux gaz

Le perméamètre permet de mesurer le flux de gaz traversant le film à étudier, d'épaisseur  $e$  et de surface utile  $A$ , soumis à un gradient de pression. Après désorption sous vide secondaire, une pression  $p_1$  est appliquée en amont de la membrane polymère et on mesure la remontée de pression  $p_2$  dans le compartiment aval en fonction du temps. L'évolution de la pression  $p_2$  qui est directement liée à la quantité de molécules de pénétrant ayant traversé la membrane, est représentée en Figure v.

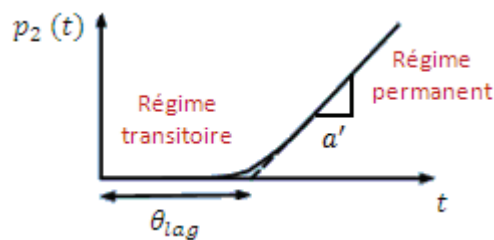


Figure v : Méthode du time-lag

On observe l'établissement d'un régime permanent (appelé également régime stationnaire) caractérisé par une évolution linéaire de  $p_2$  en fonction du temps. La droite de pente  $a'$  caractéristique de ce régime s'établit après un temps de latence  $\theta_{lag}$  appelé time-lag, dont la valeur peut être obtenue par l'extrapolation de la portion de courbe correspondant au régime stationnaire.

Les deux paramètres  $a'$  et  $\theta_{lag}$  permettent de déterminer respectivement les coefficients de perméabilité  $P$  et de diffusion  $D$ . Afin de résoudre les équations de Fick dans les conditions de perméation, les hypothèses simplificatrices suivantes ont été posées :

- La concentration amont  $c_1$  en espèces diffusantes est maintenue constante pendant la mesure
- La concentration en aval  $c_2$  est nulle ou au moins négligeable devant  $c_1$
- La membrane est initialement vide de soluté
- Le coefficient de diffusion  $D$  est indépendant de la concentration en molécules diffusantes.

L'intégration de la seconde loi de Fick donne accès à la quantité de perméant ayant traversé la membrane au bout d'un temps  $t$ :

$$Q(t) = c_1 \cdot e \left[ \frac{D \cdot t}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{e^2}\right) \right]$$

**Équation xviii**

Avec :

$e$  : Epaisseur de la membrane (cm)

$D$  : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Pour des temps suffisamment longs, le terme en exponentiel devient négligeable si bien que l'on peut simplifier la relation à une équation de droite :

$$Q(t) = c_1 \cdot e \left( \frac{D \cdot t}{e^2} - \frac{1}{6} \right) = \frac{D \cdot c_1}{e} \left( t - \frac{e^2}{6D} \right) = a'(t - \theta_{lag})$$

**Équation xix**

Avec :

$$a' = \frac{D \cdot c_1}{e}$$

$$\theta_{lag} = \frac{e^2}{6D}$$

A l'aide de la Figure v, nous pouvons déterminer  $\theta_{lag}$  et en déduire  $D$  :

$$D = \frac{e^2}{6\theta_{lag}}$$

**Équation xx**

On rappelle que  $a'$  est le coefficient directeur de la droite en régime stationnaire. Il va nous permettre d'accéder au coefficient de perméabilité  $P$  en utilisant l'expression du flux de matière  $J$  qui correspond à la quantité d'espèces diffusant à travers le film, exprimée dans les conditions standard de température et de pression, par seconde et par unité de surface :

$$J = \frac{dQ}{A \cdot dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{d}{dt} [a'(t - \theta_{lag})] = \frac{a'}{A}$$

Équation xxi

En recombinaut avec l'expression de la perméabilité :

$$J = P \frac{(p_1 - p_2)}{e}$$

Équation xxii

On obtient :

$$P = \frac{J \cdot e}{p_1 - p_2} = \frac{a' \cdot e}{A(p_1 - p_2)}$$

Équation xxiii

Dans le cas d'un transport Fickien, on peut alors déterminer le coefficient de solubilité du matériau étudié à l'aide de la relation :

$$P = D \cdot S$$

Équation xxiv

Les manipulations au perméamètre ont été réalisées à une température de 20°C avec un gradient de pression de 3 bars.

#### IV.A.4. Mesure de la perméabilité à l'oxygène sous balayage de gaz

Dans le cas des faibles perméabilités à l'oxygène comme pour les matériaux à base de copolyester ou ayant une couche inorganique déposée en surface, la sensibilité du perméamètre à remontée de pression n'est plus suffisante. Il faut alors utiliser un perméamètre à balayage de gaz qui permet la mesure des faibles flux d'oxygène. L'appareil utilisé est un Mocon Ox-Tran 2/21. Cet appareil comporte deux cellules de test. Chaque cellule de mesure est séparée en deux compartiments par le film à tester :

- Le premier compartiment en amont du film accueille le gaz test au moment de la mesure, en l'occurrence l'oxygène.
- Le compartiment en aval est lui balayé par de l'azote contenant de l'hydrogène, qui joue le rôle de vecteur jusqu'au détecteur.

Le détecteur fonctionne par oxydoréduction (détection coulométrique).

Dans un premier temps, l'échantillon est conditionné sous balayage d'azote pour enlever toute trace d'oxygène. On procède ensuite « au zéro » qui consiste à mesurer les traces d'oxygène résiduel dans l'azote. Pour effectuer la mesure à proprement parler, un flux d'oxygène balaye la face amont de la membrane alors que la face aval est toujours soumise au balayage d'azote. Le dioxygène va diffuser à travers le film et être convoyé jusqu'au capteur. Lorsque le flux d'oxygène est stationnaire, on peut accéder au coefficient de perméabilité  $P$  de l'échantillon.

$$P = \frac{J_{st} \times e}{\Delta p}$$

Équation xxv

Avec :

$e$  : Epaisseur du film (cm)

$\Delta p$  : Variation de pression entre le compartiment amont et le compartiment aval

$J_{st}$  : Flux à l'état stationnaire ( $\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ )

$P$  est le plus souvent exprimé en Barrer ( $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}}$ ).

Les mesures réalisées avec cet appareil peuvent se faire à température et à humidité contrôlées. Nous avons choisi d'effectuer les analyses à une température de 23°C.

Par ailleurs, nous avons effectué des expériences sur membranes anhydres, mais également sur membranes pré-hydratées à différentes humidités relatives. Comme pour les mesures de flux de vapeur d'eau, nous avons effectué des analyses sur petites et grandes surfaces.

#### IV.B. Propriétés mécaniques : traction

Les différentes formulations à base de PP ont été testées mécaniquement sur un banc de traction uniaxiale 2/M de la marque MTS avec un capteur de 10 kN. Les essais de traction ont été menés à une vitesse de  $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  sur des éprouvettes de type H3 réalisées à partir d'un emporte-pièce. La longueur utile des éprouvettes est de 10 mm, et l'épaisseur de 1 mm.

Nous avons utilisé ce même banc de traction sur les films multicouches souples. La largeur des échantillons est de 15 mm, la longueur de 40 mm et l'épaisseur de 0,180 mm. La vitesse de déformation utilisée est de  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Enfin, afin d'observer l'influence d'une déformation mécanique sur les propriétés de transport de films traités par des dépôts plasma, nous avons étiré des échantillons de films souples de dimensions 40 mm x 40 mm pour avoir une déformation de 2% à une vitesse de  $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### Références bibliographiques

- 1 Bu, H.-S., Cheng, S. Z. D. & Wunderlich, B. Addendum to the thermal properties of polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **9**, 75-77 (1988).
- 2 Wunderlich, B. in *Macromolecular Physics: Crystal Structure, Morphology, Defects* Vol. 1 (ed Academic Press) Ch. 4, 388-389 (1973).